

Anorganisch-organische Kompositmaterialien auf Basis von Metallfluoriden

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl.-Chem. Clemens Flügel

Präsidentin der Humboldt-Universität zu Berlin:

Prof. Dr.-Ing. Dr. Sabine Kunst

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät:

Prof. Dr. Elmar Kulke

1. Gutachter: Prof. Dr. Erhard Kemnitz

2. Gutachter: Prof. Dr. Monika Bauer

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juni 2016

Zusammenfassung

Die Entwicklung neuartiger transparenter Materialien durch Kombination von organischen Polymeren und anorganischen Füllstoffen wurde untersucht. Für die Synthese der nanoskopischen anorganischen Füllstoffe wurde der Sol-Gel-Prozess für Metallfluoride mit Magnesium angewandt und auf Zirkonium und Titan erweitert. Auch wurden neue Herstellungs- und Trocknungsmethoden für die daraus gewonnenen Xerogele variiert und optimiert. Die Charakterisierung der hergestellten Metallfluorid-Sole und daraus gewonnener Nanopartikel erfolgte mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie SAXS- und TEM-Messungen und Elementaranalysen.

Zur homogenen Mischbarkeit von anorganischen Füllstoffen und organischer Polymermatrix sind Modifikationen der Partikeloberfläche notwendig. Diese erfolgten über kovalent gebundene, teilweise perfluorierte, Carbonsäuren. Der Fortschritt der Modifizierung sowie die Eigenschaften der erhaltenen modifizierten Nanopartikel wurden mittels NMR- und IR-Spektroskopie, teilweise auch mittels TA, untersucht.

Unter Verwendung verschiedener transparenter und industriell relevanter Polymermatrices konnten durch homogene Verteilung der Nanopartikel transparente Kompositmaterialien erhalten werden. Die Veränderung der mechanischen und thermischen Eigenschaften der einzelnen neuen Materialien im Vergleich zu den reinen Polymeren wurde mittels DSC, Zugversuchen und Nanoindentation bestimmt. Zusätzlich zu diesen Anwendungsbereichen wurde der Einsatz der Nanopartikel in Elektrodenmaterialien zur Steigerung der Lebensdauer von Akkumulatoren und daraus resultierender Leistungsverbesserung untersucht.

Abstract

The development of new transparent materials by combination of organic polymers and inorganic fillers was investigated. The fluorolytic sol-gel process was used to prepare fluorine containing nanoscopic inorganic fillers with magnesium, zirconium and titanium as metal components. The preparation and drying methods for the synthesis of xerogels was varied and optimized. Characterization of the metal fluoride sols and the nanoparticles obtained from the sols was executed by NMR and IR spectroscopy as well as SAXS and TEM measurements and elemental analysis.

To achieve homogeneous miscibility for the inorganic fillers with the organic polymer matrix modification of the particles' surface is crucial. This was achieved by covalent attachment of carbon acids; in case of fluorine polymers perfluorinated carbon acids were used. The progress of surface modification and the properties of the modified nanoparticles were monitored by NMR and IR spectroscopy. Based on thermal analysis, thermal stability of the modified nanoparticles was investigated.

The modified metal fluoride nanoparticles were introduced into transparent and for industrial applications relevant polymer matrices. A homogeneous distribution to transparent *nano*-composite materials was observed. The alteration of mechanical and thermal properties of the new materials was investigated by DSC, tension tests and nanoindentation and compared with the unmodified pure polymers. Another field of application of these nanoparticles is their application on electrode materials with the aim to improve electrode lifetime and to achieve a better performance of rechargeable batteries.

Composite materials, fluorolytic sol-gel process, nanoparticles

“Similia similibus solvuntur” – “Ähnliches löst sich in Ähnlichem”

(Paracelsus)

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	I
Abstract.....	II
Inhaltsverzeichnis.....	IV
1. Motivation und Aufgabenstellung.....	1
2. Allgemeiner Teil.....	5
2.1 Nanopartikel	7
2.1.1 Der Sol-Gel-Prozess für Metalloxide	7
2.1.2 Der nichtwässrige, fluorolytische Sol-Gel-Prozess für Metallfluoride	9
2.2 Polymere.....	11
2.3 Kompositmaterialien	15
2.4 Modifikationen	17
2.5 Elektrodenmaterialien.....	21
2.6 Verfahren.....	22
2.6.1 Extrusion.....	22
2.6.2 Mahlprozess.....	23
2.6.3 Sprühtrocknung	24
2.7 Analytische Methoden.....	26
2.7.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	26
2.7.2 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)	27
2.7.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	28
2.7.4 Kernspinmagnetresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)	29
2.7.5 Elektronenspinresonanz (ESR)	31
2.7.6 Dynamische Lichtstreuung (DLS).....	31
2.7.7 Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie).....	31
2.7.8 Thermische Analyse (TA)	32
2.7.9 Nanoindentation.....	33
2.7.10 Zugversuche.....	34
2.7.11 Bestimmung der Restladekapazität von Akkumulatoren	35
3. Ergebnisse und Diskussion	37
3.1 Vorbetrachtungen	37
3.2 Titantetrafluorid.....	41
3.3 Zirkoniumtetrafluorid	55

3.4	Magnesiumfluorid	67
3.5	Modifikation	71
3.6	Magnesiumalkoxidfluorid und dessen Modifikationen.....	75
3.6.1	Magnesiumbenzoatfluorid	75
3.6.2	Magnesiumfluoridterephthalat.....	83
3.6.3	Magnesiumfluoridtrifluoracetat.....	86
3.7	Zirkoniumalkoxidfluorid und dessen Modifikation	91
3.8	Titanalkoxidfluorid und dessen Modifikation	94
3.9	Kompositmaterialien	97
3.9.1	Nanopartikel und Polymer-Systeme	97
3.9.2	Nanopartikel und Monomer-Systeme.....	113
3.9.3	Nanopartikel und Elektrodenmaterialien.....	116
4.	Zusammenfassung und Ausblick	119
5.	Experimentelle Untersuchungen	121
5.1	Synthese von Magnesium(alkoxid)fluorid	121
5.2	Synthese von Zirkoniumalkoxidfluorid.....	123
5.3	Synthese von Titanalkoxidfluorid	123
5.4	Synthese von Yttriumacetat/Yttriumtrifluoracetat	123
5.5	Herstellung der Kompositmaterialien.....	125
5.5.1	Direktsynthese in der Polymerlösung.....	125
5.5.2	Polymerisation im Monomer resuspendierter Nanopartikel.....	125
5.5.3	Extrusion von Nanopartikeln im Polymergranulat.....	126
5.6	Herstellung der Elektrodenbeschichtung.....	126
5.7	Verwendete Geräte für die analytischen Methoden	127
6.	Anhang.....	i
	Abkürzungsverzeichnis.....	i
	Chemikalienverzeichnis	iii
	Danksagung.....	iv
	Selbstständigkeitserklärung	vi
	Publikationen	vii
	Literaturverzeichnis.....	viii

1. Motivation und Aufgabenstellung

Die moderne Industrie stellt große Anforderungen an die von ihr verwendeten Werkstoffe. Neben guter thermischer oder mechanischer Belastbarkeit sind Flexibilität oder Formstabilität sowie optische Eigenschaften von großem Interesse. Viele Polymerwerkstoffe können heutzutage eine Vielzahl dieser gewünschten Charakteristika aufweisen und werden daher in verschiedenen Bereichen eingesetzt. Während beispielsweise Polycarbonate für viele Bauteile, z.B. im Automobilbau, oder Datenträger verwendet werden können, gibt es Acrylate und Methacrylate, die sich hervorragend in der Neumodellage von Zähnen als Zahnprothesematerial einsetzen lassen. Fluorpolymere hingegen werden in Beschichtungen von Haushaltsgegenständen oder in der chemischen Industrie als Reaktions- und Lagergefäße für hochreaktive Chemikalien verwendet. Polyolefine sind aufgrund ihrer Passivität gegenüber Lebensmitteln für Verpackungen unerlässlich und zudem preisgünstig.

Jedes Polymer hat allerdings neben seinen positiven Eigenschaften häufig auch unerwünschte Begleiterscheinungen. So ist die Härte und damit auch die Kratzbeständigkeit von Fluorpolymerbeschichtungen, wie sie auf Pfannen oder Töpfen aufgebracht ist, relativ gering. Eine einfache Kratzbewegung eines metallischen Werkzeugs kann sie bereits entfernen. Ähnliche Eigenschaften zeigen sich bei der Verwendung von Hochleistungswerkstoffen zum Beispiel für Solarzellen. Hier ist ein wirksamer Schutz notwendig, der jedoch den Wirkungsgrad des Solarmoduls nicht senken soll. Dafür ist eine hohe Transmission des Lichts notwendig. Dies kann durch Werkstoffe mit geringem Brechungsindex, wie zum Beispiel Fluorpolymere, erreicht werden, deren geringe Beständigkeit gegenüber äußeren Einflüssen wie UV-Strahlung oder mechanischen Beanspruchungen in Kombination mit hohen Kosten den angestrebten Schutz jedoch bisher nicht ausreichend genug erscheinen lassen.

Bereits seit längerer Zeit gibt es Bestrebungen die Eigenschaften von Polymeren gezielt verändern und einstellen zu können. Dazu werden vor allem anorganische Verbindungen verwendet, die in bestimmten Anteilen zu organischen polymeren Werkstoffen hinzugegeben werden. Solche organisch-anorganische Hybrid-Substanzen mit gemischten Eigenschaften werden als Kompositmaterialien bezeichnet. Im Fahrzeugbau haben sich kohlenstofffaserverstärkte Bauteile mittlerweile durchgesetzt.¹ Gebäudebauteile werden

mit feuerhemmenden Metallhydroxiden versetzt, die bei einem Brand durch thermische Zersetzung Wasser freisetzen und dadurch eine gewisse Brandinhibition ermöglichen.² Nanopartikuläre Metalloxide ermöglichen durch ihre Beimischung eine höhere mechanische Belastbarkeit von Polymersystemen, die ansonsten eher als weich anzusehen sind.³ Auch elektrische, optische oder magnetische Eigenschaften von Polymeren lassen sich dadurch verändern.⁴

Um jedoch die positiven Eigenschaften, die für optisch und mechanisch beanspruchte Systeme relevant sind, zu kombinieren, muss der anorganische Zusatz sowohl über eine gute mechanische Belastbarkeit als auch über einen niedrigen Brechungsindex und gute UV-Transparenz verfügen. Dies ist am besten durch den Einsatz von Metallfluoriden zu erreichen, die zum einen eine hohe mechanische Härte (z.B. Magnesiumfluorid hat auf der Mohs'schen Härteskala den Wert 6)⁵ und zum anderen eine große IR- und UV-Transparenz (~100%) sowie einen niedrigen Brechungsindex ($< 1,50$) besitzen.⁶ Deren Synthese sowie die Entwicklung chemischer Prinzipien zur homogenen Verteilung von *nano*-Metallfluoridpartikeln in einem Polymer mit dem Ziel, die mechanischen und optischen Eigenschaften eines Werkstoffs gezielt zu adressieren, sind das übergeordnete Ziel dieser Arbeit. Die einzelnen Schritte zum Erhalt transparenter Kompositmaterialien auf Basis nanoskopischer Metallfluoride, werden im Folgenden dargestellt.

Erste Erkenntnisse zur Mischbarkeit von Metallfluorid-Nanopartikeln und speziellen fluorfreien Polymeren existieren bereits⁷. Eine einfache Übertragung auf weit verbreitete Polymersysteme wie Polymethylmethacrylat (PMMA), Polycarbonat (PC) oder gar Fluorpolymere ist bisher jedoch noch nicht möglich. Daher ist die Erarbeitung eines prinzipiellen Vorgehens notwendig. Es beinhaltet vor allem drei wesentliche Punkte:

1. Die Synthese der Metallfluorid-Nanopartikel:

Eine optimierte Synthese ist die Grundvoraussetzung für den Zugang zu neuen Kompositmaterialien. Damit die Nanopartikel und ihre Wechselwirkung mit den Polymeren im Gesamtzusammenhang besser verstanden werden können, ist es zudem wichtig, verschiedene Metallfluoride in die Untersuchungen mit einzubeziehen.

- a. Magnesiumfluorid hat sich bereits als Füllstoff für Kompositmaterialien bewährt⁷ und ist in seinen optischen und mechanischen Eigenschaften herausragend, so dass seine Verwendung sinnvoll ist. Die bisherigen

Ergebnisse müssen daher kritisch betrachtet und auf Übertragbarkeit auf die hier neu zu entwickelnden Systeme untersucht werden.

- b. Neben Magnesiumfluorid bietet sich Titantetrafluorid als nanopartikulärer Füllstoff an. Titandioxid als Rutil besitzt die gleiche Kristallstruktur wie Magnesiumfluorid und könnte daher für eventuelle Vergleiche verwendet werden. Zum Titantetrafluorid an sich existieren zudem bisher nur wenige Informationen, eine Synthese von Titantetrafluorid-Nanopartikeln ist bisher nicht beschrieben.
- c. Aufgrund der chemischen Verwandtschaft von Titan und Zirkonium ist auch letzteres interessant. Seine mechanische Belastbarkeit sollte in ähnlicher Größenordnung wie die des Titantetrafluorids liegen, allerdings wären die optischen Eigenschaften möglicherweise besser. Damit würde es den Bereich zwischen Magnesiumfluorid und Titantetrafluorid abdecken können. Außerdem ist der Einsatz als Beschichtungsmaterial für Elektrodenmaterialien zu prüfen, für das bereits Zirkoniumfluoridoxide⁸ eingesetzt werden.

2. Die Modifizierung der Metallfluorid-Nanopartikel:

Die homogene Verteilung der Nanopartikel in den Polymeren und auf der Oberfläche der Elektrodenmaterialien wird nicht ohne entsprechende Veränderungen an den Nanopartikeln, speziell ihrer Oberfläche, möglich sein. Dies ist der Schlüsselschritt in der Herstellung der Kompositmaterialien, zumal bisher noch nicht viele Informationen zur Modifikation von Metallfluorid-Nanopartikeln existieren. Dabei soll auch auf umweltverträgliche Modifizierungsagenzien geachtet werden.

3. Die homogene Verteilung der Metallfluorid-Nanopartikel in der Matrix:

Nach erfolgreicher Synthese sollen durch homogene Verteilung transparente *nano*-Kompositmaterialien zugänglich werden. Verschiedene Methoden zur Fertigung der Kompositmaterialien sind dann zu testen. Die dabei erhaltenen Kompositmaterialien werden anschließend bezüglich der Änderungen ihrer Eigenschaften charakterisiert.

Zunächst wird in den folgenden Abschnitten der aktuelle Stand der Literatur vorgestellt. Außerdem wird ein Überblick über die wichtigsten Verfahren und verwendeten analytischen Methoden gegeben.

2. Allgemeiner Teil

nano-Kompositmaterialien vereinigen zwei Hochleistungstechnologien der Moderne. Auf der einen Seite bilden die organischen Polymere eine in ihren Eigenschaften höchst flexible Matrix. Dem gegenüber stehen die anorganischen Nanopartikel mit ihren speziellen Merkmalen aufgrund der hohen Oberflächenenergie. Um diese beiden so verschiedenen Substanzklassen miteinander zu Kompositmaterialien zu kombinieren, ist zunächst ein gutes Verständnis der Einzelkomponenten notwendig.

Die Nanotechnologie ist eines der größten Forschungsgebiete unserer Zeit. Kaum ein Thema vereint derart viele verschiedene Fachdisziplinen zur gemeinsamen Forschung wie das Interesse am Verhalten nanoskopischer Teilchen. Neben der Synthese über physikalische oder chemische Verfahren wird die Untersuchung der Eigenschaften durch verschiedene spektroskopische und physikalische Messmethoden vorangetrieben. Auswirkungen von Nanopartikeln auf Organismen und die Umwelt sind schließlich für Biologen⁹ und Geologen oder Geographen von großem Interesse.¹⁰ Schlussendlich ist die große Bandbreite in der Anwendung (z.B. in der Medizin) sogar für jeden einzelnen Menschen relevant.¹¹

Die Vorstellung über die Existenz von Nanopartikeln ist schon seit langer Zeit vorhanden.¹² Bis in die achtziger Jahre des letzten Jahrhunderts hinein ist jedoch eine bildliche Darstellung von Partikeln mit wenigen hundert Atomen durch die Mikroskopie technisch nicht möglich gewesen. Damit fehlte bis dahin eine wichtige Methode zur Charakterisierung der neu entwickelten Materialien. Mit der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops durch die Nobelpreisträger Binnig und Rohrer ist dies aber mittlerweile erreicht; es können sogar die Elektronendichten einzelner Atome visualisiert werden.¹³

Die Synthese von Nanopartikeln ist je nach gewünschter Eigenschaft ein komplexer Vorgang, der auf verschiedene Weise erreicht werden kann. Die einzelnen Varianten lassen sich zunächst grob in Top-Down- und Bottom-Up-Verfahren unterteilen. Top-Down-Verfahren bedienen sich dabei makroskopischer Edukte, die auf unterschiedlichen Wegen in den nanoskopischen Bereich hin zerkleinert werden. Viele Routen funktionieren dabei über einen hohen energetischen Eintrag, wie die physikalische

Gasphasenabscheidung (PVD)^{14,15,16,17,18} oder auch Laserablationstechniken^{19,20,21}. Zudem gibt es noch die Möglichkeit der physischen Bearbeitung von Pulvern mit Hilfe von Mühlen.^{22,23,24} Bottom-Up-Verfahren hingegen erzeugen Nanopartikel aus Molekülen oder einzelnen Atomen. Exemplarisch kann hier die Solvothermalsynthese angeführt werden, welche allerdings ebenfalls durch einen hohen Energiebedarf negativ belastet ist.²⁵ Ein weiteres Bottom-Up-Verfahren, welches sich von der energetisch ungünstigen Autoklavenreaktion grundsätzlich unterscheidet, stellt der Sol-Gel-Prozess dar. Diese Methode kann mit einem geringen energetischen Aufwand bei Raumtemperatur und Normaldruck durchgeführt werden, wobei Nanopartikel mit gut einstellbaren Eigenschaften erhalten werden können. Die Grundprinzipien dieser Methode zur Herstellung von Nanopartikeln sollen im nachfolgenden Kapitel 2.1 beschrieben werden. Dieser Prozess stellt das grundlegende Verfahren zur Synthese der Nanopartikel, die in dieser Arbeit verwendet werden, dar. Die zweite Komponente der Kompositmaterialien sind Polymere, deren prinzipielle Synthesewege im Kapitel 2.2 gezeigt werden

2.1 Nanopartikel

Der Sol-Gel-Prozess zur Synthese nanopartikulärer Feststoffe hat, wenn auch nicht unter diesem Namen, bereits eine lange Geschichte. Schon im 19. Jahrhundert wurde beobachtet, dass Tetraethylorthosilikat an Luft, infolge der Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit, zu Siliziumdioxid reagiert.²⁶ Die weitere Beobachtung und systematische Aufklärung der Reaktion führte schließlich zur Entwicklung des Sol-Gel-Prozesses für Metalloxide, dessen Funktionsprinzip im folgenden Abschnitt gezeigt ist. Für die in dieser Arbeit hergestellten Nanopartikel wird eine Weiterentwicklung dieses Verfahrens, der Sol-Gel-Prozess für Metallfluoride, angewendet. Deren Gemeinsamkeiten und Unterschiede sind Bestandteil der anschließenden Betrachtungen.

2.1.1 Der Sol-Gel-Prozess für Metalloxide

Heutzutage wird das Verfahren durch Umsetzung eines gelösten Präkursors, zumeist ein Metallalkoholat, mit einer definierten Menge Wasser durchgeführt (Abb. 1).

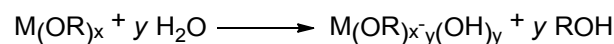


Abb. 1: Reaktionsschema des Hydrolyseschritts des Sol-Gel-Prozesses für Metalloxide.

Anschließend kondensieren diese teilweise hydrolysierten Alkoholate zu einem polymeren Netzwerk, in dem die Metallzentren über Sauerstoffbrücken miteinander verknüpft sind (Abb. 2).

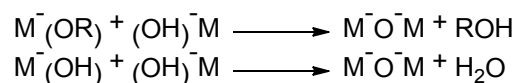


Abb. 2: Reaktionsschema der möglichen Kondensationsschritte des Sol-Gel-Prozesses für Metalloxide.

Die so erhaltenen Partikel verteilen sich zumeist homogen in dem sie umgebenden Lösungsmittel und können ein optisch transparentes, aber zweiphasiges System, das Sol, bilden. Da die Keimbildung aufgrund einer niedrigen Konzentration des Präkursors

gegenüber dem Keimwachstum bevorzugt ist, bilden sich viele kleine anstatt weniger großer Partikel. Die übliche Partikelgröße liegt im unteren Nanometerbereich von 10 nm und ist damit unterhalb des Wertes, den das menschliche Auge für das Erkennen von Partikeln durch Lichtstreuungseffekte wahrnehmen kann. Dieser Wert liegt bei etwa einem Zwanzigstel der Wellenlänge des sichtbaren Lichts. Dessen mittlere Wellenlänge liegt bei etwa 550 nm, so dass die Partikeldurchmesser einen Wert von etwa 27 nm nicht übersteigen dürfen, damit transparente Sole entstehen können.²⁷

Auf diesem Weg hergestellte Sole haben eine Langzeitstabilität, also keine signifikante Änderung der Viskosität oder Partikelgröße, von einigen Stunden bis hin zu Jahren. Manchmal kommt es dabei allerdings auch zur spontanen Bildung eines anorganischen polymeren Netzwerks, das als Gel bezeichnet wird. Dabei treten die Partikel in Wechselwirkung zueinander und bilden ein starres Gerüst aus anorganischem Material, in dem das verbleibende Lösungsmittel immobilisiert ist. Ein Beispiel für ein solches Gelnetzwerk, welches sich spontan gebildet hat, ist in Abb. 6 auf Seite 10 für ein Magnesiumfluoridsystem gezeigt. Das Netzwerk verhindert den Abfluss des Lösungsmittels in den unteren Bereich des Bechers, ist selbst aber mit dem bloßen Auge nicht sichtbar.

Allerdings kann die Langzeitstabilität auch durch Änderung der äußeren Bedingungen beeinflusst und die Bildung des Gelnetzwerkes künstlich herbeigeführt werden. Beim Entfernen des Lösungsmittels kommt es zur Übersättigung des Sols durch Partikel und die vorher durch die geringe Konzentration der Partikel im Lösungsmittel unterdrückte Vernetzung kann erzwungen werden. Je nach Füllung der Hohlräume des fragilen Gel-Systems gibt es dafür verschiedene Bezeichnungen, wie Hydrogel (mit Wasser gefüllt) oder Alkogel (mit Alkoholen gefüllt). Bei fortschreitender Trocknung kommt es zu einer weiteren Differenzierung. Während bei der Entfernung des Lösungsmittels unter Standardbedingungen (25 °C, 1 bar) das Netzwerk aufgrund von Kapillarkräften zerfällt und ein Xerogel erhalten wird, kann durch Überführen des Lösungsmittels in die superkritische Phase und die anschließende Abtrennung des Lösungsmittels ein Aerogel (mit Luft gefülltes Netzwerk) als Produkt verbleiben. All diese Schritte sind zur besseren Übersicht in Abb. 3 schematisch gezeigt.²⁸

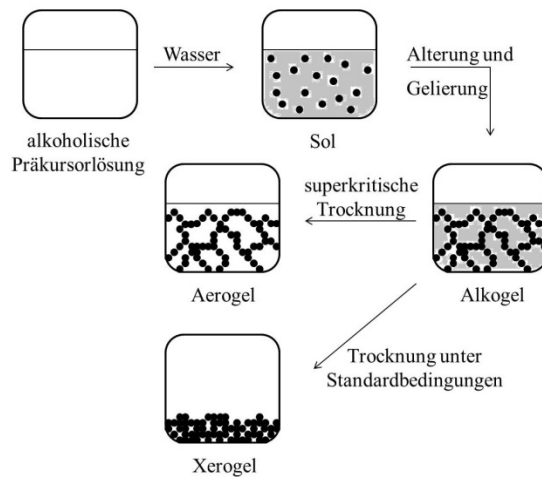


Abb. 3: Schematische Darstellung des Sol-Gel-Prozesses in einem alkoholischen System.²⁸

2.1.2 Der nichtwässrige, fluorolytische Sol-Gel-Prozess für Metallfluoride

Ähnlich dem Sol-Gel-Prozess für Metalloxide ist das Prinzip der nichtwässrigen, fluorolytischen Sol-Gel-Synthese für Metallfluoride. Diese Synthesvariante wurde von der Arbeitsgruppe um E. Kemnitz im Jahr 2003^{29,30} entwickelt.

Zunächst wird ein Präkursor in einem Lösungsmittel suspendiert oder gelöst. Dabei handelt es sich wie beim klassischen Verfahren zumeist um Metallalkoholate, aber selbst eine Reihe anorganischer Präkursoren lassen sich in dieser Synthese verwenden. Diese werden anschließend mit einer alkoholischen, wasserfreien Fluorwasserstofflösung versetzt. Das heißt, anstelle von Wasser wird bei dieser Synthese Fluorwasserstoff als Reaktant verwendet. In Anlehnung an den beim Sol-Gel-Prozess für Metalloxide stattfindenden ersten Reaktionsschritt, der Hydrolyse, wird dieser erste Schritt als Fluorolyse bezeichnet (Abb. 4).

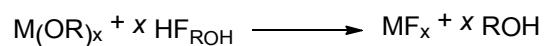


Abb. 4: Reaktionsschema des Fluorolyseschritts des Sol-Gel-Prozesses für Metallfluoride.

Anders als im Sol-Gel-Prozess für Metalloxide erfolgt im Sol-Gel-Prozess für Metallfluoride im Anschluss keine Kondensation der Metallfluoridkeime zu den Primärpartikeln. Es bilden sich aber ebenfalls anorganisch-polymere Strukturen aus (Abb. 5), jedoch ohne Abspaltung kleiner Moleküle.

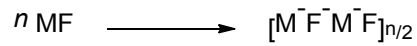


Abb. 5: Reaktionsschema des Kondensationsschritts des Sol-Gel-Prozesses für Metallfluoride.

Durch Agglomeration kann sich auch hier ein polymeres anorganisches Gel-Netzwerk ausbilden,³¹ in welches Lösungsmittel eingelagert ist. Das in Abb. 6 gezeigte Gel ist ein solches Gel mit Magnesiumfluoridnetzwerk.



Abb. 6: Fotografie eines Gel-Netzwerks, entstanden aus einem Magnesiumfluorid-Sol in Methanol.

2.2 Polymere

Polymere stellen ein weiteres, sehr interessantes und relevantes Teilgebiet der heutigen Materialwissenschaften dar. Durch unterschiedlichste Monomere und verschiedene Herstellungsprozesse sind sie hochflexibel in ihren Anwendungsmöglichkeiten. So lassen sich sowohl sehr biegsame, leichte und dünne Folien erzeugen, die für den alltäglichen Gebrauch nutzbar sind (z.B. Tragetaschen oder Lebensmittelverpackungen), als auch massive und harte Bauteile für Hochleistungstechnologien (z.B. Flugzeugbauteile oder im Automobilbau).

Ein Polymer wird durch die wiederholte Reaktion von Monomeren schrittweise aufgebaut. Die Reaktion zum Polymer kann dabei prinzipiell über verschiedene Mechanismen erfolgen. Es wird grob in drei verschiedene Arten von Polymerbildungsreaktionen unterteilt, die je nach Mechanismus und Reaktionsführung weiter unterschieden werden können: die klassische Polymerisation, die Polykondensation und die Polyaddition. Bei Polykondensation und Polyaddition kommt es zur Ausbildung kovalenter Bindungen in Folge von Reaktionen mit Alkohol-, (Iso)Cyanat- oder Aminfunktionen. Die klassische Polymerisation hat allerdings für die großtechnische Produktion den größten Anteil. Hierbei wird das Monomer durch einen geeigneten Initiator aktiviert (kationisch, anionisch oder radikalisch). Durch die Aktivierung wird das Monomer zu Folgereaktionen befähigt, infolge derer das Polymer erhalten wird (Abb. 7).³²

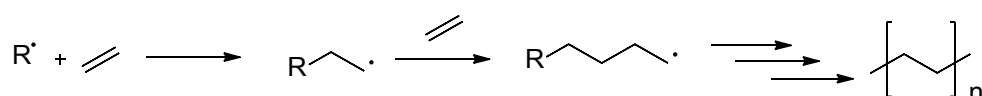


Abb. 7: Schematische Darstellung der radikalischen Polymerisation am Beispiel von Ethen zu Polyethylen (PE).

Neben den aliphatischen Polymeren Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) werden vor allem Polyacrylate und Polymethacrylate mittels klassischer Polymerisation hergestellt. Ein typischer Vertreter der Methacrylate ist der Methylester der Methacrylsäure, das Methylmethacrylat (MMA). Bei der Polymerisation entsteht Polymethylmethacrylat

(PMMA) (Abb. 8), das unter dem Handelsnamen Plexiglas® bekannt ist und breite Anwendung findet, so zum Beispiel in der Prothetik, im Leichtbau als Ersatz für anorganische Gläser, in Klebstoffen und für Haushaltsgegenstände.

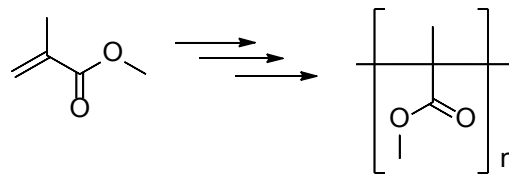


Abb. 8: Schema der Polymerisation vom Methylmethacrylat (MMA) zum Polymethylmethacrylat (PMMA).

Ein bekannter Vertreter, der mittels Polykondensation erhalten wird, stellt Polycarbonat (PC) dar. Dabei handelt es sich formal um einen Diester der Kohlensäure. Großtechnisch werden vor allem Bisphenol A und Phosgen als Edukte eingesetzt (Abb. 9). Die Synthese ist für ein Polymer, auch aufgrund der toxischen Ausgangsstoffe, verhältnismäßig teuer, so dass PC vor allem in Bereichen zum Einsatz kommt, in denen günstigere Alternativen keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefern können. Vor allem die hohe optische Transparenz über einen weiten Wellenlängenbereich macht es als Basismaterial für optische Datenträger wie CDs und DVDs relevant und nur schlecht substituierbar.

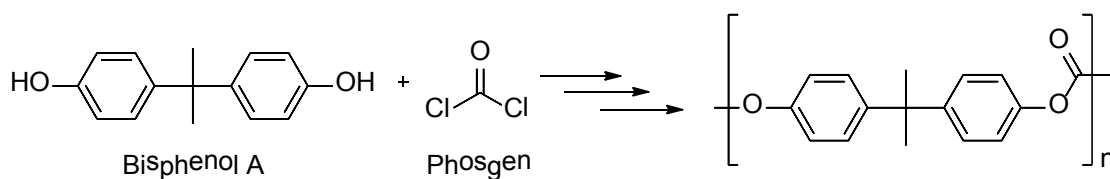


Abb. 9: Reaktionsschema der Polymerisation von Bisphenol A und Phosgen zu Polycarbonat.

Für besondere Einsatzgebiete existiert neben den bisher aufgeführten Polymeren noch eine gänzlich andere Polymerklasse: die Fluorpolymere. Sie unterscheiden sich von anderen Polymeren sowohl strukturell als auch in ihren Eigenschaften vor allem durch den teilweisen oder vollständigen Austausch von Wasserstoff gegen Fluor im Polymer. Dadurch kommt es zu höherer chemischer Resistenz und herabgesetzter

Oberflächenspannung, was sie auch für Antihaftbeschichtungen interessant macht. Mehr zufällig entdeckt, sind heutzutage aus vielen Anwendungen Fluorpolymere nicht mehr wegzudenken. In Alltagsgegenständen sind vor allem mit Polytetrafluorethylen (PTFE) beschichtetes Kochgeschirr und wasserdichte Jacken bekannt. In chemischen Laboren ermöglichen Gefäße aus Fluorpolymeren das Arbeiten mit giftigen und hochreaktiven Substanzen wie z.B. elementarem Fluor.³³ Die Polymerisation funktioniert analog zur Polymerisation von Ethen zu Polyethylen (Abb. 10).

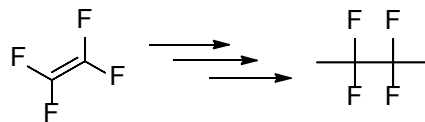


Abb. 10: Schema der Polymerisation von Perfluorethen zu Polytetrafluorethylen (PTFE).

All diese Beispiele für Polymere sind in ihren jeweiligen physikalischen und chemischen Eigenschaften bereits sehr gut und auf ihre Anwendungen hin optimiert. Mittlerweile ist es jedoch zumeist gewünscht, unterschiedliche Eigenschaften zusammenzuführen, um noch bessere Materialien zu erhalten. Einen möglichen Weg stellen dabei Copolymere dar, bei denen verschiedene Monomere (in Abb. 11 als blaue und rote Kugeln symbolisiert) bei der Polymerisation je nach Wunsch miteinander kombiniert werden. Sie führen jedoch nur zum Teil die Eigenschaften einzelner Polymere zusammen.³²

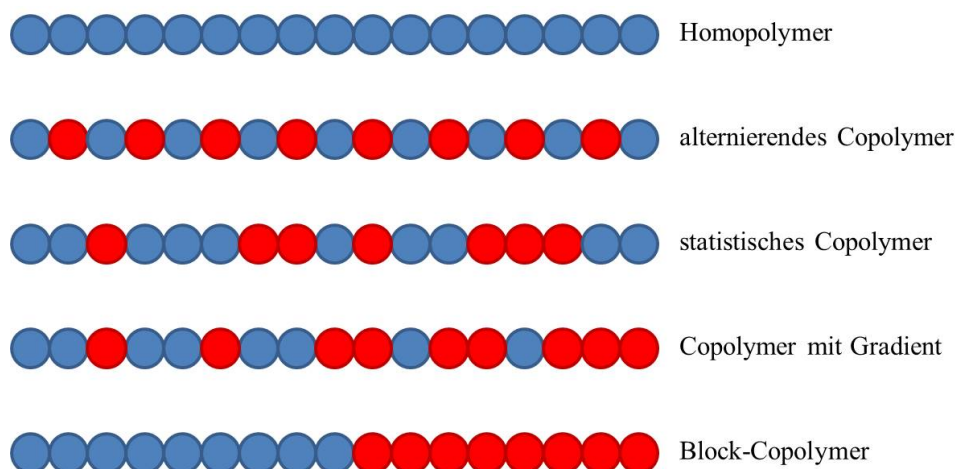


Abb. 11: Schematische Darstellung der verschiedenen Arten von Copolymeren. Jede Kugel symbolisiert ein Monomer, die unterschiedlichen Farben stehen für verschiedene Monomere.

Ein anderer Ansatz zur Veränderung der Eigenschaften von Polymeren ist die Herstellung von Kompositmaterialien, die durch die Verbindung von organischer Polymermatrix und anorganischen Füllstoffen für die jeweiligen Eigenschaften völlig neue Möglichkeiten eröffnen. Die Beschreibung und Klassifizierung wird im nächsten Abschnitt behandelt.

2.3 Kompositmaterialien

Vor allem im Bereich der Hochleistungstechnologien werden schon seit einiger Zeit nicht mehr reine Homopolymersysteme verwendet, denn für viele Anwendungen ist die Veränderung der makroskopischen Eigenschaften des Polymers mit Hilfe von Füllstoffen essentiell. Als besonders effizient haben sich dabei kleine Fasern oder Nanopartikel herausgestellt, die durch ihre geringe Größe zumeist gut und gleichmäßig in Polymeren verteilbar sind. Ein bekanntes Beispiel sind kohlenstofffaserverstärkte Bauteile von Fahrzeugen, aber auch Sportgeräte oder medizinische Prothesen. Hierbei werden zum Polymer Kohlenstofffasern, in besonderen Fällen auch Kohlenstoffnanoröhren, gegeben und eine deutliche Erhöhung der mechanischen Belastbarkeit erreicht.^{1, 34}

Diese kohlenstofffaserverstärkten Materialien sind natürlich nicht das einzige Beispiel für die Verwendung von anorganischen Füllstoffen in organischen Materialien. Wie bereits einleitend erwähnt, gibt es verschiedene Methoden zur Erzeugung von Nanopartikeln. Diese so gewonnenen Partikel lassen sich verschiedentlich in die unterschiedlichsten Polymere einbauen.^{35, 36, 37} Es wird dabei zwischen zwei verschiedenen Kompositklassen unterschieden. In Klasse-I-Kompositen treten keine oder nur geringe Wechselwirkungen zwischen organischer Matrix und anorganischen Füllstoffen auf. Sie bilden einfache Mischungen (sogenannte Blends) oder, bei größeren Molekülen wie Farbstoffen, sich durchdringende Netzwerke. Bei Klasse-II-Kompositen hingegen kommt es durch kovalente Anbindung der anorganischen Partikel in der organischen Matrix zu einer intensiven Wechselwirkung untereinander. Schematisch ist diese Klassifizierung in Abb. 12 gezeigt. Dabei sind das Polymer als blaue Kugeln und die Nanopartikel als orange Quadrate gezeigt. Die kovalenten Bindungen in Klasse-II-Kompositen werden durch grüne Linien symbolisiert (Abb. 12).³⁸

Fluorpolymere werden bisher höchstens mit Nanopartikeln beschichtet³⁹, mit ihnen vermischt kommen sie noch nicht vor. Eine Übertragung der hier gezeigten theoretischen Überlegungen ist daher wünschenswert und sinnvoll.

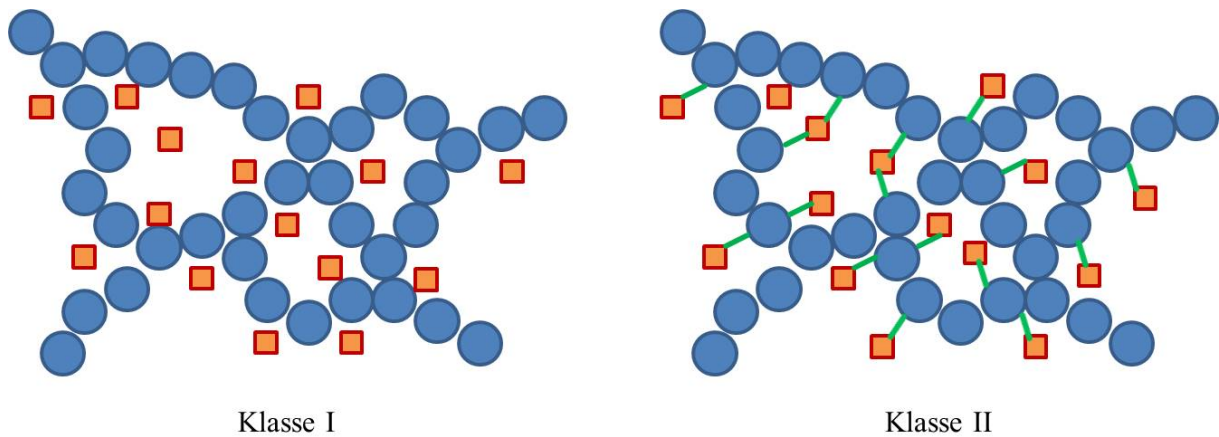


Abb. 12: Schematische Darstellung von Kompositmaterialien der Klasse I und Klasse II.

Obwohl in Kompositmaterialien der Klasse I kaum Wechselwirkungen auf molekularer Ebene zwischen Matrix und Füllstoff vorhanden sind, beeinflusst der Füllstoff die Eigenschaften des gesamten Materials erheblich, ähnlich wie bei Kompositmaterialien der Klasse II. Wichtig ist allerdings, dass der Füllstoff homogen in der Matrix verteilt vorliegt. Dies kann durch kovalente Bindungen wie in Klasse-II-Kompositen einfacher sein, manchmal können aber bereits koordinative Wechselwirkungen wie bei Klasse-I-Kompositen ausreichen. In dieser Arbeit wird für jede Klasse ein Beispielsystem mit *nano*-Metallfluorid als anorganischer Komponente hergestellt und beschrieben, wodurch deutlich wird, dass zumeist äußere Bedingungen für die Wahl der Syntheseroute ausschlaggebend sind. Makroskopisch betrachtet können mit beiden Klassen positive Ergebnisse erhalten werden.

2.4 Modifikationen

Die Einzelkomponenten der in Kapitel 2.3 vorgestellten Kompositmaterialien der Klasse I sind zumeist nicht spontan miteinander mischbar. Auch für Klasse-II-Komposite sind zunächst Oberflächenmodifikationen der Partikel zur kovalenten Anbindung notwendig. Die bisherige Forschung konzentriert sich dabei vor allem auf die Verwendung von multifunktionalen Alkoxidsilanen.^{40, 41, 42} Dabei existieren jedoch einige Nachteile. Neben einem vergleichsweise hohen Preis für die Alkoxidsilane sind diese auch nicht hydrolysestabil und damit nicht langfristig lagerfähig. In Abb. 13 ist exemplarisch die Reaktion des Trimethoxidsilans mit Wasser schematisch gezeigt.

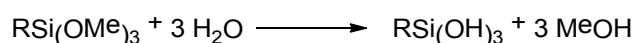


Abb. 13: Reaktionsschema der Reaktion von Trimethoxidsilan mit Wasser. Das erhaltene Trihydroxidsilan reagiert in Folge weiter (vgl. Sol-Gel-Prozess für Metalloxide).

Ein Einsatz in wässrigen oder zumindest wasserhaltigen Systemen ist aufgrund der unkontrolliert ablaufenden Hydrolyse ebenfalls nicht sinnvoll. Zudem würde die Bildung von Siliziumdioxid-Nanopartikeln in Konkurrenz zum gewünschten System auftreten.^{43, 44}

In den Arbeiten zur Promotion von Noack^{45, 46, 47} zeigt sich eine gänzlich andere Art der möglichen Modifikation. Hier werden verschiedene Carbon- und Phosphonsäuren zunächst zur Stabilisierung der Metallfluorid-Nanopartikel im Lösungsmittel zur Verhinderung der Agglomeration verwendet. Strukturelle Untersuchungen legen eine koordinative Anbindung der Säurefunktionen auf den Partikeln nahe. Die Verwendung dieser modifizierten Nanopartikel in Monomeren, die anschließend per Tauchziehbeschichtung und Polymerisation zu transparenten, dünnen Schichten verarbeitet werden können, ist bereits belegt.⁷ Die Carbonsäuren bieten zudem Vorteile gegenüber den Siloxanen, denn sie sind zumeist lagerstabil und preisgünstig. Außerdem sind diverse organische Säuren bekannt, die biologisch abbaubar und damit umweltverträglicher sind, als die bei der Hydrolyse der Alkoxidsilane entstehenden Silikone.

Es stellt sich allerdings die Frage, ob die koordinative Anbindung der Carbonsäuren hinreichend stabil für die zum Teil hohen mechanischen Belastungen bei der Verarbeitung im Kompositmaterial auf die Partikel ist. Zudem muss geklärt werden, wie viel Modifikator für eine ausreichende Bedeckung der gesamten Partikeloberfläche benötigt wird. Zu diesem Punkt können mit den nachfolgenden Überlegungen, exemplarisch für das in dieser Arbeit verwendete Magnesiumfluorid, Aussagen getroffen werden.

Je nach Partikelgröße und Volumen der Säure dürfte es zu unterschiedlichen Mengen an benötigtem Modifikator kommen. Um dies zu berechnen, können über Näherungen sinnvolle Ergebnisse erzielt werden. Zunächst kann mit Hilfe der Schomaker-Stevenson-Gleichung⁴⁸ die Bindungslänge im Magnesiumfluoridpartikel abgeschätzt werden (Abb. 14).

$$d(Mg - F) = r(Mg) + r(F) - c \cdot |x(Mg) - x(F)|$$

Abb. 14: Berechnung der Bindungslänge nach Schomaker-Stevenson mit den Atomradien (r), den Elektronegativitäten (x) und dem empirischen Schomaker-Stevenson-Koeffizient (c).⁴⁸

Mit den entsprechend tabellierten Werten wird somit eine Bindungslänge von etwa 200 pm erhalten. Aus den später in Kapitel 3.4 durchgeführten XRD- und SAXS-Messungen kann der Partikeldurchmesser auf etwa 3 nm abgeschätzt werden. Das Volumen eines sphärisch angenommenen Partikels mit diesem Durchmesser beträgt etwa 14,14 nm³. Bei einem Volumen eines MgF₆-Oktaeders als übliche Koordinationspolyeder im Magnesiumfluorid von 0,01066 nm³ und einer Raumerfüllung von 74% bei dichtester Kugelpackung enthält ein Nanopartikel dieses Durchmessers daher etwa 980 Magnesiumatome mit entsprechender Koordinationssphäre.

Wenn nun zum Beispiel bei der Reaktion statt zwei Äquivalenten Fluorwasserstoff nur 1,7 Äquivalente eingesetzt werden, bleiben etwa 15% aller Fluorpositionen mit Alkoxidgruppen besetzt. Die Reaktion mit Fluorwasserstoff ist schnell und führt zu im Kern vollständig fluorierten Partikeln. Die Konzentration der Alkoxid-/Hydroxidgruppen steigt als Gradient vom Zentrum zum Rand hin an.⁴⁹ Durch unterstöchiometrische Mengen von Fluorwasserstoff werden daher bevorzugt an der Oberfläche der Partikel

nicht umgesetzte Alkoxidgruppen zurückbleiben, an denen die Säuren anbinden können. Das sind pro Partikel 147 Magnesiumatome bzw. 294 Alkoxidgruppen. Diese verteilen sich statistisch gleichmäßig über die gesamte Oberfläche des Partikels, die in etwa einen Wert von $28,27 \text{ nm}^2$ annimmt.

Unter der Annahme, dass der Modifikator mindestens eine Schichtdicke (d) auf dem Partikel einnehmen muss (Abb. 16), die seiner starren Gesamtbindungslänge in der Hauptachse entspricht, kann über das molare Volumen (V_m) eines Stoffes und die Avogadro-Konstante (N_A) sowie die Anzahl der Metallzentren (N) die Bedeckungsfläche errechnet werden (Abb. 15).

$$A = \frac{V_m \cdot N}{N_A \cdot d}$$

Abb. 15: Formel zur Berechnung der Bedeckungsfläche.

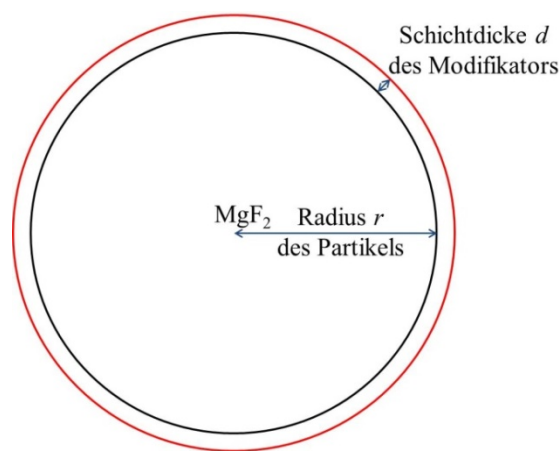


Abb. 16: Schematische Darstellung eines Magnesiumfluorid-Partikels mit wichtigen Berechnungsgrößen.

Verwendet man nun zum Beispiel Trifluoressigsäure als Modifikator, entsteht durch Bindung auf das Partikel das Trifluoracetat. Dieses hat bei Annahme als starrer Zylinder eine Gesamtbindungslänge (O-C-C-F) unter Anwendung der Schomaker-Stevenson-Gleichung von etwa $0,43 \text{ nm}$. Durch Einsetzen in die Formel aus Abb. 15 ergibt sich, dass beim Einsatz von Trifluoressigsäure eine Oberfläche von $43,73 \text{ nm}^2$ beladen werden kann (Abb. 17), das in etwa einer 1,5fachen Bedeckung der Partikeloberfläche entspricht. Dies

sollte ausreichend sein, um das Partikel einem Fluorpolymer hinreichend ähnlich zu machen und beide Stoffe damit zur Lösung ineinander zu bringen.

$$A = \frac{V_m \cdot N}{N_A \cdot d} = \frac{7,704 \cdot 10^{22} \frac{\text{nm}^3}{\text{mol}} \cdot 147}{6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \cdot 0,43 \text{nm}} = 43,73 \text{nm}^2$$

Abb. 17: Formel zur Berechnung der Bedeckungsfläche mit eingesetzten Werten und Ergebnis.

Die entsprechenden Ergebnisse können auch auf andere Modifikatoren übertragen werden. Eine mögliche Auswahl ist später im Kapitel 3.5 in den Abb. 56 und Abb. 59 aufgeführt. Dabei zeigt sich, dass mit dem Ausgleich der freien Alkoxidgruppen durch Säuren gute Ergebnisse in der Oberflächenbedeckung erzielt werden können.

2.5 Elektrodenmaterialien

Wie bereits in den Vorbetrachtungen erwähnt, sollen neben den Kompositmaterialien in dieser Arbeit auch Elektrodenmaterialien mit Nanopartikeln beschichtet werden. Die Idee für dieses neuartige Einsatzgebiet ist durch eine interessante Veröffentlichung von Yun et al.⁸ in den Fokus dieser Arbeit gerückt worden. Viele Lithiumakkumulatoren bestehen aus Lithiumcobaltoxid-Elektroden (Li_2CoO_2)⁵⁰. Kostengünstiger und besser in seinen elektrochemischen Eigenschaften ist allerdings eine Neuentwicklung mit dem Elektrodenmaterial Lithiummangannickelcobaltoxid ($\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2 = \text{LMNCO}$). Seine thermische Stabilität ist jedoch nicht ausreichend, so dass eine Beschichtung mit einem Zirkoniumfluoridoxid versucht und eine hohe thermische Stabilität sowie hervorragende Lade- und Entladezyklen beobachtet werden konnten.⁸ Die Synthese erfolgt jedoch mittels Autoklavenreaktion, so dass eine große Menge an Energie zur Herstellung notwendig ist. Hier kann der Sol-Gel-Prozess für Metallfluoride eine gute Alternative bieten. Somit ist die Herstellung eines Zirkoniumfluorid(oxid)s sowohl für anorganisch-organische Kompositmaterialien als auch für anorganisch-beschichtete Elektrodenmaterialien interessant und daher Teil dieser Arbeit.

2.6 Verfahren

2.6.1 Extrusion

Im großtechnischen Maßstab ist die Extrusion eine vielseitig verwendete Methode zur Verarbeitung von Polymeren. Dabei wird das vorher hergestellte Polymerisat in einem röhrenförmigen geheizten Metallblock aufgeschmolzen. Im Inneren wird die geschmolzene Polymermasse mit einer Schnecke vorwärts bewegt und dabei auch mechanisch belastet (Abb. 18). Im Zusammenspiel der thermischen und mechanischen Beanspruchung des Polymermaterials kann damit eine homogene Masse erzeugt werden, die am Ende des Metallblocks aus einer Düse als zusammenhängender Strang erhalten wird. Dieser Strang wird anschließend zu einem Granulat verarbeitet, welches für weitere Einsätze im Extruder oder in anderen Apparaturen, wie z. B. Spritzgussmaschinen verwendet werden kann.

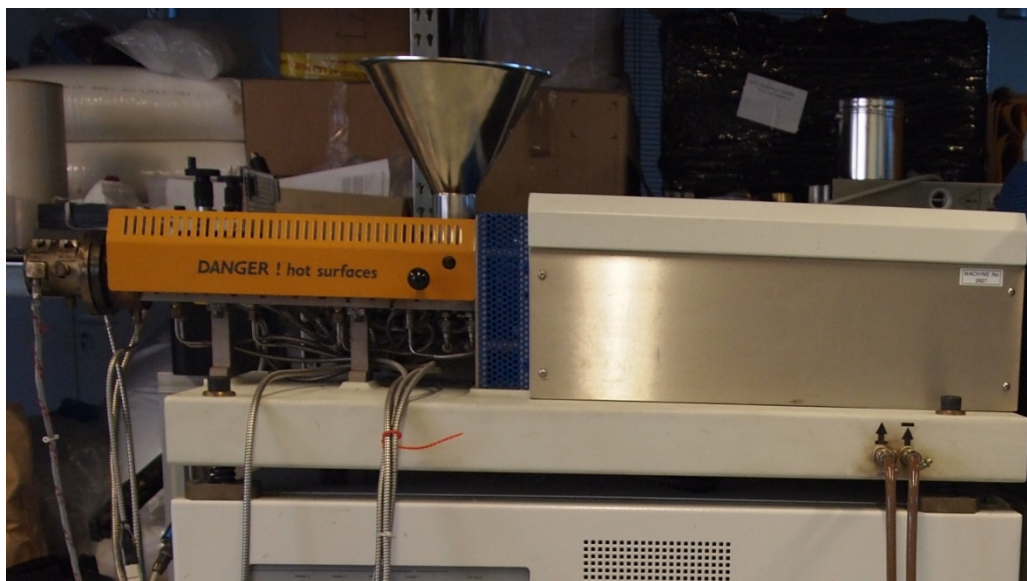


Abb. 18: Fotografie eines Extruders mit Antriebseinheit (rechts), Einfüllbereich (Trichter, mitte) und Heizbereich mit Schnecke (hinter gelbem Schutzblech).

Dieses Verfahren eignet sich jedoch nicht nur zur Homogenisierung von Polymerisaten zu Granulaten, sondern auch für Beimischungsprozesse von Zuschlagsstoffen⁵¹. Durch den hohen mechanischen Eintrag können Nanopartikelagglomerate aufgebrochen und die einzelnen Nanopartikel homogen im Polymerisat verteilt werden.

2.6.2 Mahlprozess

Ein weiteres Verfahren zur Synthese von Nanopartikeln neben dem Sol-Gel-Prozess stellt die Verwendung einer Planetenmühle (Abb. 19) dar. Die Synthese von Calciumfluorid⁵² oder Ammoniumhexafluoroaluminat⁵³ durch das Vermahlen der Edukte in einer Planetenmühle ist bereits literaturbekannt. Für die Reaktion mancher Stoffe ist dieses Verfahren vorteilhaft. Speziell Verbindungen, die schlecht im Lösungsmittel eines Sols löslich sind, wie z.B. Terephthalsäure in Methanol, können dadurch mit Nanopartikeln zur Reaktion gebracht werden.



Abb. 19: Pulverisette P7 der Firma Fritsch mit Mahlbecher aus Si_3N_4 (vorne rechts).

Zur Durchführung werden die Edukte im stöchiometrischen Verhältnis gemischt und in einen Siliziumnitrid- oder Zirkonmahlbecher mit mehreren Kugeln des entsprechenden Materials gefüllt und verschlossen. Dieser Becher wird im Anschluss in die Mühle gegeben und für einen gewissen Zeitraum bei einer definierten Rotationsgeschwindigkeit gehalten. Je nach Material sind die Bedingungen entsprechend anzupassen.

2.6.3 Sprühtrocknung

Die Entfernung des Lösungsmittels aus einem Sol oder einer Lösung kann prinzipiell über viele verschiedene Methoden und Prozesse erfolgen. In der organischen Chemie ist die Verwendung von Rotationsverdampfern weit verbreitet, da hier auf einfachem Weg schnell große Mengen vor allem leichtflüchtiger Lösungsmittel entfernt werden können. Für eine intensive Nachtrocknung steht zudem meistens eine Ölpumpe mit einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten vorgeschalteten Kühlfalle zur Verfügung, in der die Lösungsmittelreste, die bei reduziertem Druck (unter 10^{-2} mbar) verdampfen, wieder kondensiert werden können. Beide Verfahren reduzieren dabei die Lösungsmittelmenge über die Gasphase, die sich über der Lösung bzw. dem Sol befindet.

Nach einem anderen Prinzip werden die Nanopartikel für diese Arbeit zum Teil hergestellt. Die fertigen Nanopartikel im Sol werden in einem Sprühtrockner von ihrem Lösungsmittel ohne die Möglichkeit zur Agglomeration sofort getrennt. Dazu wird das Sol in eine Sprühdüse gepumpt, die sich auf einer Temperatur etwas oberhalb der Verdampfungstemperatur des Lösungsmittels befindet. Durch das nachströmende Lösungsmittel sowie ein (bei explosiven Lösungsmitteln inertes) Trägergas wird das Sol durch die Sprühdüse gedrückt und am Ende in einen großen Glaszylinder gesprüht. Dabei verdampft das Lösungsmittel sofort, während die Nanopartikel fein verteilt im Gasstrom verbleiben. Aufgrund des geringen Gewichts setzen sich die Partikel zudem nicht sofort ab, sondern können durch eine Pumpe in den sogenannten Zyklon übertragen werden. Hier scheiden sich die Partikel vom Gasstrom über die Zentrifugalkraft am Rand ab und werden im darunter angebrachten Auffangbehälter gesammelt. Ein Bild und ein Schema zum Funktionsprinzip des verwendeten Sprühtrockners sind in Abb. 20 gezeigt. Durch die sehr schnelle Verdampfung des Lösungsmittels kann bei diesem Verfahren die Agglomeration der Partikel zurückgedrängt oder sogar unterbunden werden, so dass ein sehr feines Xerogel gebildet wird, welches von den Fließeigenschaften schon eher einer Flüssigkeit ähnelt.

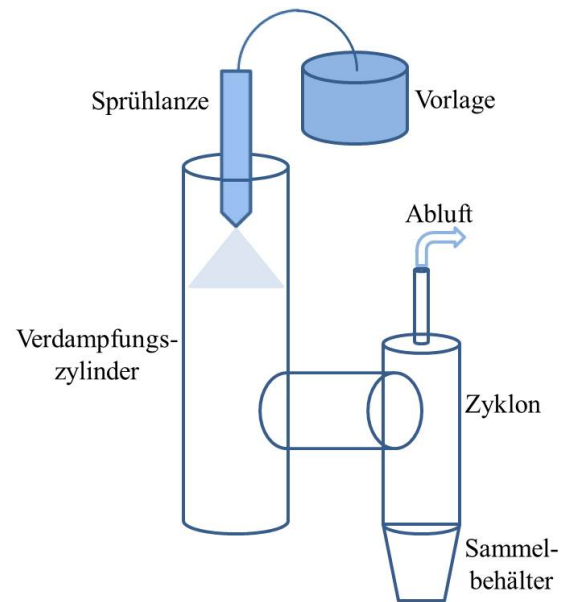


Abb. 20: Links: Fotografie des Sprühtrockners (Büchi® 190 Mini Spray Dryer); Rechts: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips der Sprühtrocknung.

2.7 Analytische Methoden

Zur Untersuchung der Nanopartikel und Hybridmaterialien stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Im Rahmen dieser Arbeit konnten diverse spektroskopische Verfahren zur Aufklärung des strukturellen Aufbaus der Nanopartikel sowie Untersuchungen zu mechanischen und optischen Eigenschaften der Kompositmaterialien durchgeführt werden. Die grundsätzliche Funktionsweise der wichtigsten Methoden ist in den folgenden Kapiteln dargestellt.

2.7.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Für die Untersuchung hinsichtlich der Phasen von Nanopartikeln, aber auch makroskopischen anorganischen Materialien, ist die Röntgenpulverdiffraktometrie ein zuverlässiges, nicht-destruktives Verfahren, das breite Anwendung findet. Die Probenvorbereitung ist zudem zumeist recht einfach. Das aus der Messung erhaltene Diffraktogramm gibt, nach einer entsprechenden Auswertung, einen detaillierten Einblick in das Kristallgitter der untersuchten Probe und ermöglicht eine weitreichende Interpretation hinsichtlich der Struktur und des Kristallinitätsgrades. Mit Hilfe von Berechnungen lassen sich Gitterkonstanten und Kristallitgrößen⁵⁴ bestimmen.

Zentrales Element in der XRD ist die Bragg'sche Gleichung (Abb. 21). Mit ihr wird der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge der eintreffenden Strahlung (λ), des Einfall-/Ausfall-Winkels (θ) und des Netzebenenabstands (d) im jeweiligen Kristallgitter beschrieben.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

Abb. 21: Bragg'sche Gleichung über den Zusammenhang von Wellenlänge eintreffender Strahlung (λ), Einfall-/Ausfall-Winkel (θ) und Netzebenenabstand (d).

Durch die Verwendung von Röntgenstrahlung einer definierten Wellenlänge kann der Abstand zwischen den einzelnen Schichten des Atomgitters mittels vorheriger Festlegung des Messwinkels bestimmt werden (Abb. 22). Dieser Abstand ist für jede Kristallstruktur charakteristisch, so dass eine Identifizierung einer kristallinen Substanz unter Zuhilfenahme des Wissens um die Reaktionspartner möglich ist. Amorphe Substanzen, die kaum Fernordnung aufzeigen, sind durch diese Messmethode nicht identifizierbar. Das bedeutet allerdings auch, dass das Fehlen von Reflexen nicht als Ausschlusskriterium für die Existenz einer Verbindung gewertet werden kann. Daher müssen für amorphe Proben andere analytische Verfahren eingesetzt werden.^{55, 56, 57}

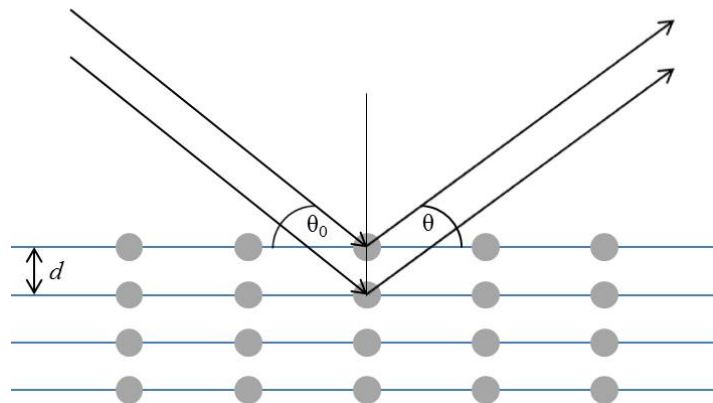


Abb. 22: Schematische Darstellung der Beugung von Röntgenstrahlung an einem Atomgitter.

2.7.2 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Die Röntgenkleinwinkelstreuung ist ein Spezialfall der Röntgenpulverdiffraktometrie, die sich allerdings mittlerweile als eigene Analysemethode mit besonderen Fähigkeiten etabliert hat. Das Prinzip ähnelt der Röntgenpulverdiffraktometrie, jedoch werden hier Informationen aus den Beugungen und Streuungen bei kleineren Winkeln von $0,1^\circ$ bis 10° erhalten. Zudem können Dispersionen von Partikeln direkt ohne vorherige Trocknung vermessen werden.

Die entsprechenden Graphen sind zumeist als doppelt logarithmische Auftragung der gemessenen Intensität (y-Achse) gegenüber der sogenannten Länge des Streuvektors q gezeigt. Die Länge des Streuvektors (q) stellt dabei die Beziehung zwischen Wellenlänge (λ) und Streuwinkel (θ) nach Abb. 23 her.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \theta$$

Abb. 23: Beziehung des Streuvektors zu Wellenlänge der einfallenden Strahlung (λ) und Streuwinkel (θ).

Aus den Graphen lassen sich dann verschiedene Informationen über die vermessenen Partikel entnehmen. Der Bereich für kleine Werte von q gibt Aufschluss über die Dispersität der Probe. Monodispers verteilte Partikel zeigen hier einen nahezu horizontalen Verlauf der Kurve. Bei Agglomeration oder Polydispersität der Partikel kommt es hingegen zu einem Abfall der Intensität. Die weitere Form der Kurve lässt Rückschlüsse auf die Form der Partikel zu. Beim Verhalten q^{-0} (weiterhin horizontaler Graphenverlauf) kann auf sphärische Partikel geschlossen werden, wohingegen abfallende Graphen auf eine stäbchenformige zylindrische (q^{-1}) oder gar elliptisch-zylindrische (q^{-2}) Form hindeuten. Für diese Formen existieren entsprechende Modelle und Kurvenanpassungsalgorithmen, mit denen aus dem Verlauf die Form bestimmt werden kann. Zudem kann aus der Intensität der Streuung die Größe der Partikel bestimmt werden.⁵⁸

2.7.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Für visuelle Einblicke in die bearbeiteten Systeme ist die Verwendung der TEM interessant. Mit einem Auflösungsvermögen von bis zu 0,1 nm können sogar einzelne Netzebenen kristalliner Strukturen beobachtet werden. Im Gegensatz zur REM sind hierbei jedoch größere Beschleunigungsspannungen für die Elektronen (100 bis 1000 kV, üblicherweise etwa 200 kV) notwendig. Zudem ist ein Hochvakuum zur Vermeidung von Zusammenstößen der Elektronen mit Molekülen der Luft essentiell. Der größte Unterschied zur Lichtmikroskopie besteht darin, dass ausschließlich äußerst dünne Proben, die von Elektronen durchstrahlt werden können, untersucht werden. Dazu wird die zu untersuchende Probe stark verdünnt auf ein Metallgitter (zumeist Kupfer oder

Molybdän) aufgebracht und getrocknet. Anschließend wird die Probe in das Vakuum eingebracht und mit den Elektronen bestrahlt, die dann nach Durchlaufen der Probe detektiert werden. Das resultierende Bild besteht aus weißen (Elektronen erreichen den Detektor) und schwarzen (Elektronen werden an den Atomkernen gestreut oder reflektiert) Bereichen. Für ein gut sichtbares Bild ist zudem ein hoher Kontrast wichtig. Bei zu geringer Kerngröße ist der Kontrast unzureichend, so dass mittels TEM zumeist erst Elemente ab der vierten Periode des Periodensystems der Elemente sinnvoll vermessen werden können.⁵⁷

2.7.4 Kernspinmagnetresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Die NMR-Spektroskopie ist für viele Disziplinen der Chemie ein wichtiges analytisches Verfahren. Über diese Methode mit relativ geringem Probenvorbereitungsaufwand können sehr viele, wichtige Informationen gewonnen werden.

Zur Vermessung muss zunächst nur die Bedingung erfüllt sein, dass sich ein Atomkern mit einem Kernspin von $I \neq 0$ in der Substanz befindet. Dazu muss die Anzahl von Protonen und/oder Neutronen ungerade sein. Daneben gibt es noch einige weitere wichtige Eigenschaften, die eine Messung mittels NMR möglich bzw. einfacher machen. So sollten die natürliche Häufigkeit sowie das gyromagnetische Moment γ möglichst große Werte annehmen. Diese Eigenschaften treffen auf die am häufigsten vermessenen Kerne ^1H , ^{13}C , ^{19}F und ^{31}P zumeist zu (außer ^{13}C , hier existieren aber Messmethoden zur Kompensation).

Zur Messung wird die Probe in ein homogenes Elektromagnetfeld (B_0) eingebracht und anschließend, je nach Messung, mit einem elektromagnetischen Puls einer Sendereinheit angeregt. Dabei ändert sich die Magnetisierung des Kernspins entsprechend des Pulses. Die daraufhin eintretende Relaxation des Kernspins in den Grundzustand (**free induction decay: FID**) wird vom Empfänger gemessen und anschließend über mathematische Umrechnungen zum Spektrum gewandelt. Je nach chemischer Umgebung des angeregten Kerns unterscheidet sich die Abschirmung, wodurch unterschiedliche Verschiebungswerte im Spektrum auftreten. Vor allem in der ^1H -NMR werden zudem Kopplungen zwischen verschiedenen Protonen gemessen und daraus zusätzliche Informationen über räumliche

Anordnung und Abstände gewonnen. Die Identifizierung erfolgt zumeist durch Referenzsubstanzen und Verschiebungstabellen, in denen übliche Verschiebungsbereiche aufgeführt sind.

Außer der NMR-Spektroskopie in Lösungen existiert noch die Festkörper-NMR-Spektroskopie. Im Unterschied zur Lösung existiert im Festkörper keine freie Beweglichkeit der Atome. Durch die damit wegfallende Brown'sche Molekularbewegung, die in Lösung gegeben und deutlich schneller als die NMR-Zeitskala ist, kommt es durch chemische Anisotropie sowie dipolare und quadrupolare Kopplungen zu Signalverbreiterungen, die Linienbreiten von mehreren 100 kHz erzeugen können.

Zur Beschränkung dieses Phänomens ist die Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie entwickelt worden. Hierbei wird die Probe in einem Winkel gegenüber dem Elektromagnetfeld von $54,74^\circ$ mit Geschwindigkeiten von bis zu 70 kHz rotiert und dadurch die Kopplungen ausgemittelt.⁵⁹ Der Winkel wird auch „magischer Winkel“ genannt und daher die Methode als MAS-NMR (**m**agic **a**ngle **s**pinning NMR) bezeichnet.⁶⁰

Eine weitere Variante, die zusätzliche Informationen aus der Probe mittels NMR-Spektroskopie ermöglicht, ist die Messung von ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren. Diese Methode beschreibt die Übertragung der Magnetisierung (Kreuzpolarisation = CP) eines gut messbaren, häufigen Kerns (^1H) auf einen selteneren Kern (^{13}C). Damit sind die Beobachtung der Spins von sonst nur schwer detektierbaren Kernen und der Gewinn von Strukturinformationen aus denselben möglich. Eine wichtige Bedingung für eine solche Messung ist daher die Existenz gut messbarer Kerne in direkter Umgebung um den schlecht messbaren Kern. Dies bedeutet auch, dass nur solche Kerne gemessen werden können, die relativ ortsgebunden sind. So lassen sich mit der CP-Methode auch gelöste von gebundenen Spezies unterscheiden.

2.7.5 Elektronenspinresonanz (ESR)

Paramagnetische Substanzen, also Stoffe mit ungepaarten Elektronen, besitzen ein permanentes magnetisches Moment. Bringt man einen solchen Stoff in ein Magnetfeld B_0 , so führt dies zu einer Aufspaltung der vorher entarteten elektronischen Zustände und zu einer Ausrichtung des Elektronenspins parallel oder anti-parallel, entsprechend dem Elektronenspin, zum Magnetfeld. Durch Anregung mittels Mikrowellenstrahlung kann ein Übergang zwischen parallelem und anti-parallellem Zustand induziert werden. Die dafür absorbierte Energie wird gemessen und daraus die gewünschten Informationen erhalten.⁶¹

2.7.6 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Mit der dynamischen Lichtstreuung kann die Größe von monodispersen und sphärischen Partikeln bestimmt werden. Substanzen sind allgemein in der Lage Licht zu absorbieren, zu streuen oder zu reflektieren. In kolloidalen Dispersionen können diese Wechselwirkungen mit Laserlicht auch noch unter dem Aspekt der Mobilität der Partikel betrachtet werden. Durch die Änderung der Position eines streuenden Partikels aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung kann die Geschwindigkeit und unter Berücksichtigung der Viskosität der Dispersion der Diffusionskoeffizient gemessen und daraus wiederum der hydrodynamische Durchmesser des Partikels bestimmt werden.⁶²

2.7.7 Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)

Die Infrarotspektroskopie dient zur Aufklärung der Struktur von Verbindungen. Die Bindungen eines Moleküls besitzen die Möglichkeit zu rotierenden oder schwingenden Bewegungen. Diese Bewegungen können durch Bestrahlung mittels infraroter Strahlung angeregt und dadurch identifiziert werden. Dafür ist allerdings die Existenz eines Dipolmoments, welches durch die Wechselwirkung mit der Strahlung verändert werden kann, notwendig.

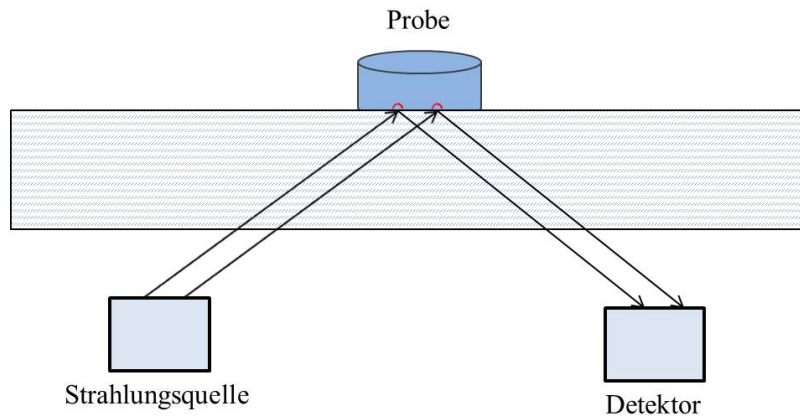


Abb. 24: Prinzip der Messung von IR-aktiven Schwingungen mittels abgeschwächter Totalreflexion (ATR).

In dieser Arbeit ist das Prinzip der abgeschwächten Totalreflexion (ATR, Abb. 24) für IR-spektroskopische Messungen angewendet worden. Hierbei wird die IR-Strahlung durch ein hochbrechendes Medium gestrahlt, auf dessen Oberseite sich die Probe befindet. Ein verschwindend kleiner Anteil der Strahlung, sogenannte evaneszente Wellen, tritt dabei mit der Oberfläche der Probe in Wechselwirkung. Trifft nun diese Strahlung auf ein Molekül und regt es zu Schwingungen an, kann die Änderung gemessen werden. Im Unterschied zur vollständigen Reflektion schwächt sich die Energie ab und es können entsprechend geringere Intensitäten in definierten Bereichen beschrieben werden.⁶³

2.7.8 Thermische Analyse (TA)

Bei der thermischen Analyse werden die Veränderungen von Materialien, die durch einen Wärmeeintrag hervorgerufen werden, untersucht. Dabei können, je nach Verfahren, unterschiedliche Informationen aus den Daten erhalten werden. Während in der Thermogravimetrie (TG) die Massenunterschiede mit steigender Temperatur beobachtet werden, können aus der differentiellen thermischen Analyse (DTA) Phasenumwandlungen, aus der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) Wärmeflüsse und aus der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) Moduln von polymeren Werkstoffen bestimmt werden.

Der generelle Aufbau einer Anlage für TG- und DTA-Messungen besteht aus einem Ofen, in dem sich die Probe auf einer Waage befindet. Über der Probe befindet sich ein Messfühler zur Bestimmung der Änderung der Wärmestrahlung. Im Vergleich zur Ofentemperatur lassen sich dadurch thermische Umwandlungseffekte detektieren. Existiert eine Kopplung mit einer Analysemethode für gasförmige Produkte, wie z.B. ein Massenspektrometer (MS), gibt es einen Trägergasstrom, welcher gasförmige Zersetzungs- oder Sublimationsprodukte zum Analysator transferiert. Ansonsten wird die Probe in einem Schutzgas (N_2 , Ar, He) zur Vermeidung von Oxidation oder in synthetischer Luft zur Beobachtung des Oxidationsverhaltens analysiert. Der Aufbau ist in Abb. 25 schematisch dargestellt.

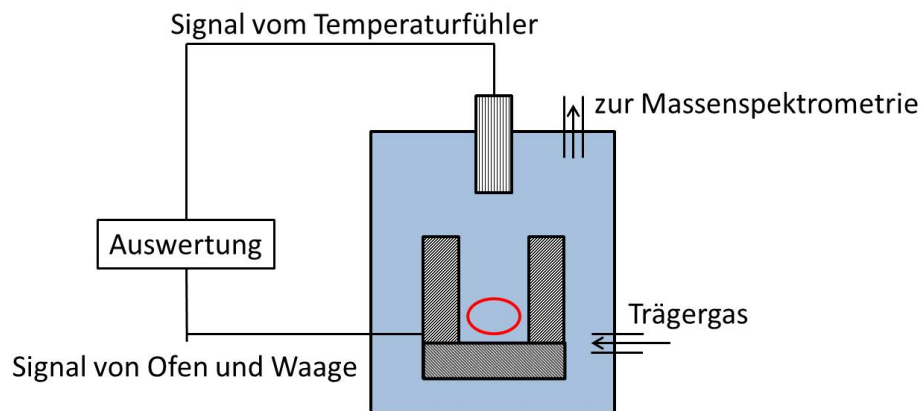


Abb. 25: Schematische Darstellung der Funktionsweise der thermischen Analyse (TA).⁵⁷ Die Probe wird im Bereich der roten Ellipse vorgelegt.

2.7.9 Nanoindentation

Die Nanoindentation ist eine Methode zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften eines Stoffes. Die Ursprünge liegen in der Mohs'schen Härteskala von 1822, bei der die Härte eines Materials im Vergleich zu einem anderen Material angeordnet wurde. Lässt sich ein Stoff von einem anderen ritzen, liegt dessen Wert unterhalb des ritzenden Stoffes. Diamant als härtestes Material erhielt den Wert 10, alle anderen entsprechend Werte darunter (z. B. 6 für Magnesiumfluorid). Bei der Nanoindentation liegt die Ritztiefe lediglich im Bereich von Nanometern (nm), ansonsten unterscheidet sie sich nicht prinzipiell von der Mohs'schen Methode. Neben der Härte können aber auch Elastizitäts-Moduln (E-Moduln) oder Bruchhärten von Stoffen bestimmt werden.⁶⁴

Die Proben werden zunächst auf einem Probenträger befestigt und mittels hochauflösender Optik horizontal und in einer definierten vertikalen Entfernung zur Indenterspitze ausgerichtet. Ein statistisch aussagekräftiger Bereich der Probe wird bei der Messung abgetastet und an jedem Punkt eine bestimmte Kraft auf den Messpunkt eingebracht. Über die Eindringtiefe bis zur maximalen Kraft können dann die Härte und der E-Modul bestimmt werden.

2.7.10 Zugversuche

Beim Zugversuch handelt es sich um ein genormtes Verfahren nach DIN EN ISO 527-3, welches in der Industrie häufig Verwendung findet. Die Norm beschreibt für Kunststoffe bei der Bestimmung der Zugeigenschaften die Prüfbedingungen für Folien und Tafeln.⁶⁵ Zur Durchführung wird ein Polymerstreifen definierter Abmessungen in eine Maschine (Abb. 26) eingespannt. Diese zieht mit ansteigender Kraft den Streifen so lange auseinander, bis er reißt. Während des Zugvorgangs wird kontinuierlich die aufgewendete Kraft gemessen. Aus der Kraft und der Ausdehnung lassen sich dann verschiedene, materialwissenschaftlich interessante Daten ermitteln, mit denen die mechanische Stabilität eines Polymerwerkstoffs beschrieben werden kann. Neben der Dehnbarkeit und der benötigten Kraft beim Riss lässt sich damit der Elastizitätsmodul messen.



Abb. 26: Fotografie der Zugversuchsapparatur mit einem Streifen des THV 221GZ im teilausgezogenen Zustand.

2.7.11 Bestimmung der Restladekapazität von Akkumulatoren

Akkumulatoren (Akkus) werden häufig zum Betrieb mobiler Geräte eingesetzt und müssen über einen bestimmten Zeitraum eine definierte Spannung liefern können. Die Zeit ist abhängig von der Kapazität des Akkus und der für den Betrieb benötigten Stromstärke des Verbrauchers.

Dieser Vorgang kann auch simuliert und dabei die verbleibende Restkapazität gemessen werden. Daraus lässt sich auf die kontinuierliche Einsatzfähigkeit eines Akkumulators schließen. Das gewünschte Material wird als Elektrode in eine Apparatur eingebracht und anschließend kontrolliert mehrfach geladen und wieder entladen. Zur Simulation unterschiedlicher Belastungen erfolgt dies innerhalb einer Stunde (sogenannte 1C-Rate) und schneller (30 Minuten = 2C; 15 Minuten = 4C; 7,5 Minuten = 8C). Schnellere Entladeraten bedeuten zumeist eine höhere Belastung für das Material. Um dies zu prüfen, wird nach einem 8C-Vorgang häufig eine 1C-Messung wiederholt. Sinkt dabei die Restladekapazität weiter, sind durch die hohe Entladerate Beschädigungen am Elektrodenmaterial aufgetreten. Je geringer diese Beschädigungen sind, desto langlebiger und langfristig leistungsfähig ist das entsprechende Elektrodenmaterial.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Vorbetrachtungen

Grundsätzlich unterteilt sich diese Arbeit in zwei Abschnitte. Für die Synthese der Kompositmaterialien werden selbstverständlich zunächst die Einzelkomponenten benötigt. In Bezug auf die organischen Polymermaterialien haben die Firmen Dyneon 3M® Company für die verschiedenen Fluorpolymere und Bayer® MaterialScience für Polycarbonat sowie Evonik® Industries für Polymethylmethacrylat freundlicherweise Muster zur Verfügung gestellt. Die Synthese der anorganischen Füllkörper stellt hingegen den ersten Abschnitt der Ergebnisse dar.

Im Unterschied zu den anderen Metallfluoridsystemen, die Teil dieser Arbeit sind, kann im Bereich von Magnesiumfluorid auf ein reichhaltiges Wissen zurückgegriffen werden. Bereits seit 2006⁶⁶ wird an der Humboldt-Universität zu Berlin im Arbeitskreis Kemnitz am Verständnis dieser Verbindung gearbeitet. Somit liefert die Synthese des Magnesiumfluorid-Sols, wie es im experimentellen Teil beschrieben wird, auch zunächst keine neuen Erkenntnisse. Im Rahmen von Vorarbeiten⁶⁷ konnte bereits Wissen zu diesem System in Verbindung mit speziellen Polymeren erhalten werden. Als Quintessenz der damaligen Ergebnisse kann allerdings festgehalten werden, dass die Synthese und die Eigenschaften des Magnesiumfluorids nach der bekannten Synthesestrategie nicht ausreicht, um anorganisch-organische Kompositmaterialien herstellen zu können. Ein entscheidender Schritt ist die Modifikation der Partikeloberfläche. Diese ist von Noack in seiner Dissertation⁴⁵ bereits untersucht und für spezielle Polymersysteme angewendet worden.

Die vorher verwendeten Modifikationen wie perfluorierte Carbonsäuren, Phosphonsäuren oder andersartige Zusätze werden auf zuvor synthetisierte Partikel aufgebracht. Dieses Vorgehen ermöglicht die Herstellung transparenter, niedrigviskoser Sole, mit denen in speziellen Monomeren oder Polymeren transparente Nanokomposite erhalten werden können.⁷

Daher liegt es durchaus nahe, diese bisher sehr erfolgreiche Synthese auch auf andere, konventionelle Polymersysteme zu übertragen. PMMA, PC aber auch Fluorpolymere werden in einer großen Bandbreite von Anwendungen eingesetzt und sind als solche Systeme anzusehen. In den bisher durchgeführten Versuchen in der Diplomarbeit wurden Beschichtungen mit Kompositmaterialien hergestellt. Vor der Polymerisation des monomeren hexafunktionalen Diacrylats wurde das Lösungsmittel des Sols vom Sol/Monomer-Gemisch entfernt und die Partikel verteilten sich gleichmäßig im Monomer, wo sie durch anschließende Polymerisation fixiert werden konnten.⁶⁷ Dies war vor allem durch den Umstand eines großen Unterschieds der Siedepunkte möglich, da so Tauchbeschichtungen aus der Monomerlösung durchführbar waren und anschließend polymerisiert werden konnte. Im System Methanol und MMA sind die Stoffe zwar theoretisch destillativ trennbar (Siedepunkte: Methanol: 65 °C; MMA: 101 °C), allerdings bilden sich azeotrope Gemische.^{68, 69} Durch die Absenkung des gemeinsamen Siedepunkts kommt es zu einer nahezu sofortigen Verdampfung im Anschluss an eine Tauchbeschichtung. Eine Polymerisation des MMA analog zu den Erkenntnissen in der Diplomarbeit ist somit nicht durchführbar und es verbleiben die einzelnen Nanopartikel auf der beschichteten Oberfläche.

Für die alternative Herstellung eines Volumenkörpers besteht weiterhin das Problem der zeitgleichen Destillation des azeotropen Gemischs von Methanol und MMA. Dies führt ebenfalls zu einer Agglomeration der Nanopartikel, so dass als Ergebnis der anschließenden Polymerisation intransparente Polymerisate erhalten werden. Das Ziel einer homogenen Verteilung zur Erzeugung transparenter Polymere kann damit natürlich nicht erreicht werden. Folglich sind die Vermeidung der Agglomeration und die vollständige Redispergierung der Nanopartikel im Monomer von entscheidender Bedeutung.

Wie bereits beschrieben, ist die Modifikation der Oberfläche der Nanopartikel von großer Bedeutung zur Steigerung der Kompatibilität der anorganischen Füllkörper mit der organischen Matrix. Da offensichtlich unmodifizierte Magnesiumfluorid-Nanopartikel nicht homogen mit MMA mischbar sind, bedarf es einer gezielten Modifikation. Nach dem noch heute gültigen Grundsatz der mittelalterlichen Chemie „Ähnliches löst sich in Ähnlichem“ muss daher die Oberfläche der Nanopartikel dem Monomer soweit angepasst werden, dass es zu Wechselwirkungen kommen kann (Kapitel 3.5).

Neben der Anwendung und Verfeinerung dieses Wissens auf die bisher gestellten Fragen sollen auch zwei weitere Metallfluorid-Systeme als Alternativen zum Magnesiumfluorid untersucht und auf ihre Verwendung in Kompositmaterialien getestet oder dafür entsprechend verändert werden. Da es sich hierbei um völlig neue nanoskopische Metallfluoridsysteme handelt, werden diese Ergebnisse zuerst vorgestellt.

3.2 Titanetrafluorid

Die Synthese eines Titanetrafluorid-Sols ist in der Literatur bisher nicht bekannt und daher eine besondere Herausforderung. Als Ausgangspunkt wird auf die bisherigen Erkenntnisse im Bereich des Magnesiumfluorids zurückgegriffen.

Als Präkursoren stehen mit Titanetra-*iso*-propoxid und Titanetra-*n*-butoxid zwei flüssige Substanzen zur Verfügung. Bei zügiger Verarbeitung ist ein Arbeiten unter Schlenkbedingungen nicht notwendig, da die Hydrolyse des Titanetraalkoxids zum Titandioxid kinetisch gehemmt ist. Zur Vermeidung der katalysierten Hydrolyse durch terminale Hydroxidgruppen der Glaswand sowie einer besseren Resistenz gegenüber dem in der Reaktion verwendeten gelösten Fluorwasserstoff wird jedoch in Polypropylengefäßen gearbeitet.

Beide Präkursoren bilden in Methanol nach wenigen Sekunden eine trübe Suspension. Mittels Elementaranalyse (Tab. 1) lässt sich nachweisen, dass es sich dabei um eine Reaktion des Titanetraalkoxids mit dem Lösungsmittel Methanol handelt. Es findet also eine Umalkoholisierung statt. Unter der Annahme einer partiellen Hydrolyse durch Restfeuchtigkeit im Methanol können die Abweichungen der Werte erklärt und theoretische und gemessene Werte einander angenähert werden.

Tab. 1: Elementaranalyseergebnis für die in Methanol entstandene Titanspezies

Summenformel		Kohlenstoffgehalt [%]	Wasserstoffgehalt [%]
Ti(OMe) ₄	berechnet	27,93	7,03
	gemessen	23,75	5,91
Ti(OMe) ₃ OH	berechnet	22,8	6,38
	gemessen	23,75	5,91

Eine röntgenographische Aufklärung ist leider nicht möglich, da das resultierende Pulver amorph ist. Ein weiterer Hinweis auf die Zusammensetzung des Pulvers ist mittels IR-Spektroskopie zu erhalten. Im Vergleich der Spektren von Titanetra-*iso*-propoxid und Titanpräkursor (Abb. 27) lassen sich deutliche Änderungen erkennen. Zum einen ändern sich sowohl Form als auch Lage der C-H-Valenzschwingungsbanden [$\nu(\text{C-H})$] im Bereich

um 3000 cm^{-1} . Auch die Struktur und Position der C-H-Deformationsschwingungen $[\delta(\text{C-H})]$ bei 1361 cm^{-1} verschwindet vollständig bzw. wird bei 1463 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen (1431 cm^{-1}) verschoben. Zudem ändert sich noch die Form der C-O-Valenzschwingungsbanden $[\nu(\text{C-O})]$ von zwei separaten Banden bei 1114 cm^{-1} und 989 cm^{-1} zu sich überlagernden Banden bei 1083 cm^{-1} und 1033 cm^{-1} . Vor allem das Verschwinden der C-H-Deformationsschwingungsbanden deutet aber auf eine Änderung der Substituenten am Feststoff hin.

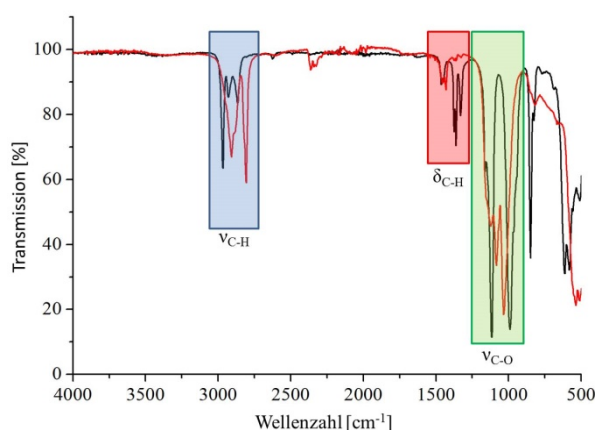


Abb. 27: IR-Spektren von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (schwarz) und dem in Methanol vorliegenden Titanpräkursor (rot).

Ähnlich verhält es sich mit den Ergebnissen der Festkörper-NMR. Im ^1H -MAS-NMR-Spektrum (Abb. 28 A) existiert lediglich ein Signal, welches einer Methoxidgruppe zugeordnet werden kann. Das Spektrum der ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Messung (Abb. 28 B) zeigt hingegen ein intensives Signal bei 61,4 ppm, um das herum weitere fünf Signale (60,8; 62,0; 62,6; 63,6 und 65,0 ppm) mit geringerer Intensität zu erkennen sind. Das Kohlenstoffatom einer Methoxidgruppe wäre jedoch bei etwa 50 ppm und damit um etwa 10 ppm ins Hochfeld verschoben zu erwarten. Dies zusammengenommen deutet darauf hin, dass sich hier ein komplexes Substitutionsmuster im Festkörper ausgebildet hat. Von Signalen des *iso*-Propoxids des Ausgangsstoffes ist jedoch so gut wie nichts zu erkennen (wenig intensive Signale um 26 und 78 ppm). Gleiches gilt für Reste von freiem Methanol.

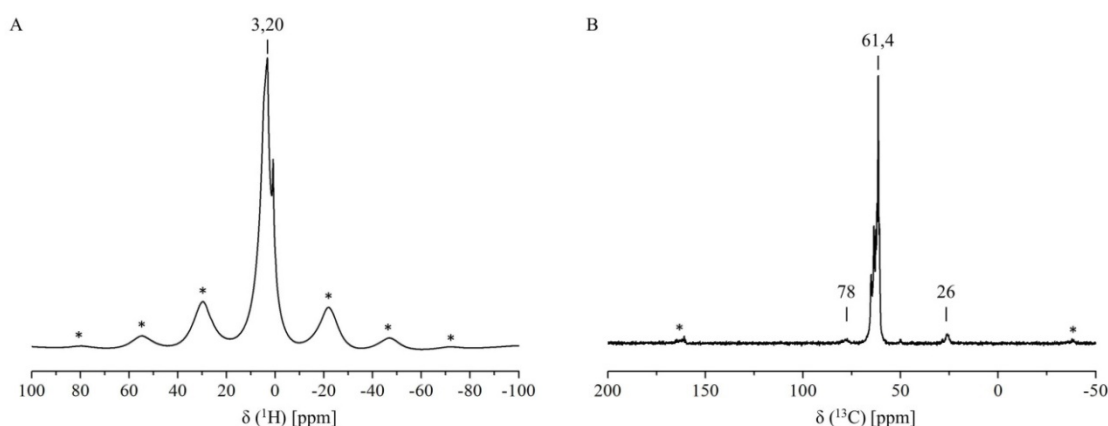


Abb. 28: ^1H -MAS-NMR-Spektrum (A) und ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum (B) des Titantetraalkoxids (*: Rotationsseitenbanden).

Durch die vorhergehenden Analysen kann die Herstellung eines komplexen und teilweise hydrolysierten Titantetramethoxids bestätigt werden. Zur Vereinfachung der weiteren Beschreibung wird es im Folgenden als Titantetraalkoxid bezeichnet. Dieses wird nun mit in wasserfreiem Methanol gelöstem Fluorwasserstoff im stöchiometrischen Verhältnis (Titan zu Fluor = 1 : 4) versetzt. Dabei klart die vorher trübe Suspension sofort zu einer transparenten Flüssigkeit auf. Dieses Verhalten wird für den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich des Sols ($0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ bis $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) beobachtet. Auch eine hohe Langzeitstabilität des Sols über mehrere Jahre kann registriert werden.

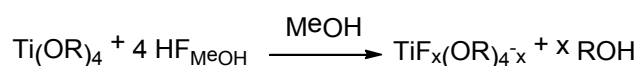


Abb. 29: Reaktionsschema des Titantetraalkoxids mit methanolischer Fluorwasserstofflösung in Methanol.

Der Nachweis, dass es sich bei dieser Reaktion um die Synthese eines Sols handelt, kann über verschiedene analytische Methoden, unter anderem DLS und NMR-Spektroskopie, erbracht werden. Während in der DLS die hydrodynamischen Durchmesser von Partikeln bestimmt werden können, ermöglicht die NMR-Spektroskopie über die Signalbreite eine prinzipielle Aussage über die Existenz von Partikeln ($> 1 \text{ kHz}$ Halbwertslinienbreite) und ermöglicht zudem einen Einblick in deren strukturelle sowie chemische Umgebung. In Analogie zu Untersuchungen an Aluminiumalkoxidfluoriden durch König et al.⁷⁰ können

aus den chemischen Verschiebungen Rückschlüsse auf den Fluorierungsgrad der Partikel gezogen werden. Für Titantetrafluorid gibt es bereits NMR-spektroskopische Untersuchungen der ^{19}F -Kerne von Serre et al.⁷¹, in der der Verschiebungsbereich der ^{19}F -Kerne für verschiedene Titanfluoridspezies und Koordinationssphären angegeben wird. Neben der Messung von lösungsmittelfreien Festkörpern mittels ^{19}F -MAS-NMR-Spektroskopie können aber Sole und die darin enthaltenen Partikel auch direkt mittels ^{19}F -Lösungs-NMR-Spektroskopie untersucht werden. Aufgrund der im Sol vorhandenen Brown'schen Molekularbewegung sind die Linienbreiten der Signale im Gegensatz zu Festkörpern kleiner (bei etwa 1-3 kHz), damit aber immer noch größer als von gelösten Spezies (bis 100 Hz). Allerdings bedarf es einer Anpassung der Messparameter im Vergleich zu den Routinebedingungen der ^{19}F -Lösungs-NMR-Spektroskopie. Deren Bedeutung und die durch die Änderung der Parameter erreichten Verbesserungen sind im Folgenden dargestellt:

NS: von 64 auf 256 erhöhen

Mit der Anzahl der Messungen (**number of scans**) wird das Verhältnis von Signal zu Rauschen verändert. Je mehr Messungen akkumuliert werden, desto deutlicher tritt das Signal gegenüber dem Rauschen hervor. Allerdings bedeutet eine größere Anzahl an Messungen auch eine längere Messzeit.

AQ: von 0,5 s auf 0,005 s reduzieren

Die Aufnahmezeit (**aquisition time**) beschreibt den zeitlichen Bereich, in der die Relaxation der Magnetisierung, des FID, gemessen wird. Dieser sollte idealerweise vollständig abgeklungen sein und zur Vermeidung von Störfällen nach dem Abklingen noch einmal etwa die gleiche Zeit weiter aufgenommen werden. Gelöste Moleküle haben dabei durch ihre höhere Mobilität eine deutlich längere Relaxationszeit (etwa 0,5 s) als Festkörperpartikel (etwa 0,005 s). Durch die Reduktion der Aufnahmezeit kann das Verhältnis von Signal zu Rauschen deutlich verbessert werden, da nach etwa 2-3 ms sämtliche Festkörperatome im Sol relaxiert sind und weitere Aufnahmen nur das Rauschen fördern. Kommt es allerdings zu einer Kombination von gelösten und festen Spezies (z. B. Trifluoressigsäure in einem Metallfluorid-Sol) können sinusförmige Störungen der Basislinie im Verschiebungsbereich der gelösten Spezies auftreten, da die

Magnetisierung der CF_3 -Gruppe der Trifluoressigsäure noch nicht vollständig relaxiert und der FID nicht abgeklungen ist.

DI: von 1 s auf 5 s erhöhen

Während die Aufnahmezeit für Festkörper in der Lösungs-NMR deutlich reduziert werden muss, ist es wichtig die Pulswiederholzeit zu erhöhen. Somit kann sichergestellt werden, dass alle Kerne (auch von gelösten Spezies) vollständig relaxiert sind.

In Abb. 30 ist das ^{19}F -NMR-Spektrum des Titantetrafluorid-Sols mit einer Konzentration von $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ dargestellt. Die Signale bei 96, 145 und 205 ppm können durch die Literatur verschiedenen Fluorierungsgraden des Titantetrafluorids zugeordnet werden. Die Entwicklung folgt dabei dem von König et al.⁷⁰ beschriebenen Trend, dass geringere Mengen Fluor (bzw. höherer Anteil an anderen Anionen wie zum Beispiel Sauerstoff) zu einer Tieffeldverschiebung führen. Auch hier sind nach Serre et al.⁷¹ die höchsten Fluorierungsgrade am weitesten ins Hochfeld verschoben. Das Sol scheint dementsprechend aus Partikeln mit verschiedenen Titanspezies, die entweder quadratisch-planar (205 ppm), quadratisch-pyramidal (145 ppm) oder oktaedrisch (93 ppm) von Fluor umgeben sind, zu bestehen. Die dann noch freien Koordinationsstellen des Titans werden wahrscheinlich durch Sauerstoff aufgefüllt. Das breite Signal um -200 ppm ist ein Signal des Probenkopfes, der fluorhaltig ist. Allerdings wird auch ein relativ schmales Signal bei -187 ppm beobachtet, das an die Partikel adsorbiertem Fluorwasserstoff zuzuordnen ist.⁷²

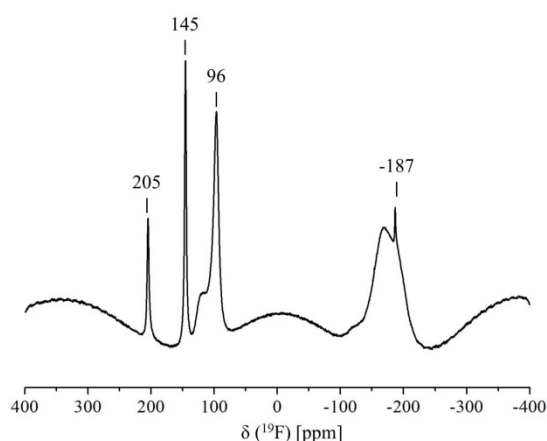


Abb. 30: ^{19}F -NMR-Spektrum des Titantetrafluorid-Sols ($c = 0,2 \text{ M}$).

Die Halbwertslinienbreite der Signale liegt mit 1,5 bis 3 kHz deutlich über der vorher beschriebenen Untergrenze für Partikel. Zusammengenommen kann somit zunächst von einem Sol ausgegangen werden, welches Partikel enthält, die Fluor an unterschiedlichen Koordinationsstellen um Titan herum besitzen.

Über DLS lassen sich zunächst ebenfalls Aussagen über die Existenz von Partikeln treffen. Gelöste Ionen zeigen keine Streuung, womit durch das Auftreffen von Streulicht auf den Detektor die Partikel angezeigt werden. Zudem kann über eine entsprechende mathematische Auswertung die Größe der hydrodynamischen Radien oder Durchmesser der Partikel ermittelt werden. Die Darstellung der Ergebnisse kann intensitäts- oder volumengewichtet erfolgen. Da große Partikel mehr Licht als die gleiche Anzahl kleiner Partikel streut, werden in der intensitätsgewichteten Darstellung vor allem große Partikel bevorzugt aufgezeigt. Durch eine mathematische Umrechnung, in der der Partikelradius mit der negativen sechsten Potenz in die Berechnung mit eingeht, kann die volumengewichtete Darstellung erhalten werden, in der dieser Effekt minimiert wird, weswegen zumeist beide Grafiken nebeneinander gezeigt werden sollten. Allerdings gibt es auch Beschränkungen. Das eigentliche Messergebnis wird als Korrelationsfunktion dargestellt, welche den Korrelationskoeffizienten gegenüber der logarithmisch aufgetragenen Zeit beschreibt. Der dabei erwünschte Kurvenverlauf ist sigmoidal von einem Wert für den Korrelationskoeffizienten von etwa 1,0 am Beginn hin zu einem Wert unter 0,1 in den ersten 1000 μs (Abb. 31 A). Bei Störungen durch Absorption oder Reflektion der Partikel oder zu große Teilchen bzw. Verunreinigungen wie Staub kann die Korrelationsfunktion allerdings auch wie in Abb. 31 B verlaufen. Sie ist dann nicht mehr korrekt auswertbar und die Messergebnisse sind nicht verwendbar.

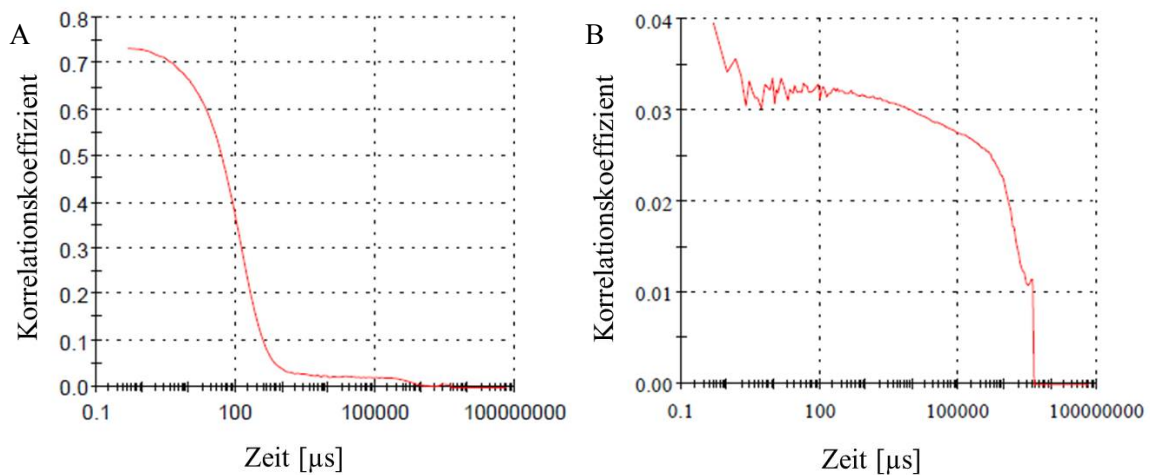


Abb. 31: Verläufe von zwei Korrelationsfunktionen mit auswertbarem (A) und nicht auswertbarem (B) Verlauf.

Bis auf das Titantetrafluorid-Sol mit einer Konzentration von $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ zeigen alle Sole niedrigerer Konzentration einen ähnlichen Verlauf wie in Abb. 31 B. Eine Aussage über die Partikelgröße ist daher mit dieser Methode nicht möglich. Die Abb. 31 A hingegen zeigt den Verlauf der Korrelationsfunktion für das höchstkonzentrierte Titantetrafluorid-Sol, so dass hier eine Auswertung vorgenommen werden kann.

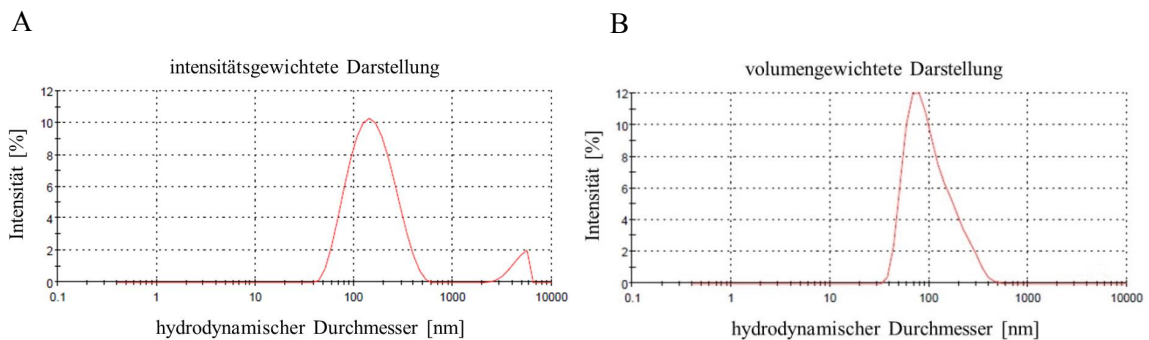


Abb. 32: Intensitäts- (A) und volumengewichtete (B) Darstellung der DLS-Ergebnisse des Titantetrafluorid-Sols (6 M).

In der linken Darstellung (A) in Abb. 32 sind zwei Größenklassen erkennbar, in der rechten Darstellung (B) nur eine. Während es sich beim Signal über 1000 nm wahrscheinlich um eine Verunreinigung durch Staub handelt, ist das Signal bei etwa 100 nm den Titantetrafluorid-Sol-Partikeln zuzuordnen. In den Auswerteroutinen der DLS

hat es sich als üblich etabliert das Maximum der Kurven als Wert des hydrodynamischen Durchmessers anzugeben. Dieser liegt hier bei etwa 142 nm (intensitätsgewichtet) bzw. 79 nm (volumengewichtet). Da es sich um transparente Sole handelt und diese nur dann transparent sein können, wenn der Partikeldurchmesser nicht größer als ein Zwanzigstel der Wellenlänge des sichtbaren Lichts (~ 550 nm) ist ($= 27$ nm), muss der Unterschied zwischen Partikeldurchmesser und hydrodynamischem Durchmesser durch adsorbierte oder gebundene organische Moleküle aus dem Lösungsmittel oder dem Edukt bestehen. Nähere Informationen dazu könnten die Untersuchungen des Xerogels liefern.

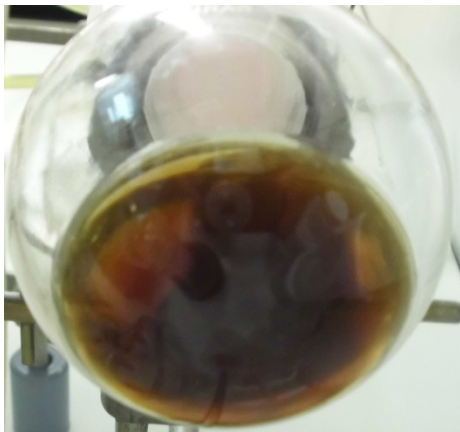


Abb. 33: Fotografie eines aufkonzentrierten Titanalkoxidfluorid-Sols

Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum bildet sich ein dunkelbraunes Öl (Abb. 33). Nur mittels Gefriertrocknung kann das restliche Lösungsmittel entfernt und das Xerogel als Rückstand erhalten werden. Dieses wurde dann mittels XRD untersucht. Das Ergebnis der Messung ist in Abb. 34 A dargestellt. Es handelt sich um eine nahezu röntgenamorphe Probe, deren Reflexe eventuell einer TiF_3X -Spezies zugeordnet werden können. Interessanterweise steigt mit der

Konzentration des Sols bei der Synthese auch der Kristallinitätsgrad einiger Bereiche des Xerogels an, denn das in Abb. 34 B gezeigte Diffraktogramm des Xerogels des Titantetrafluorid-Sols der Konzentration $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ zeigt relativ schmale Reflexe für Titandifluoridoxid (TiOF_2). Beide Ergebnisse weisen somit darauf hin, dass es sich bei dem zunächst als Titantetrafluorid angenommenen Sol um eine nicht vollständig fluoridierte TiF_xR_y -Spezies handelt. Zur weiteren Untersuchung ist daher die Bestimmung des Fluoranteils unverzichtbar.

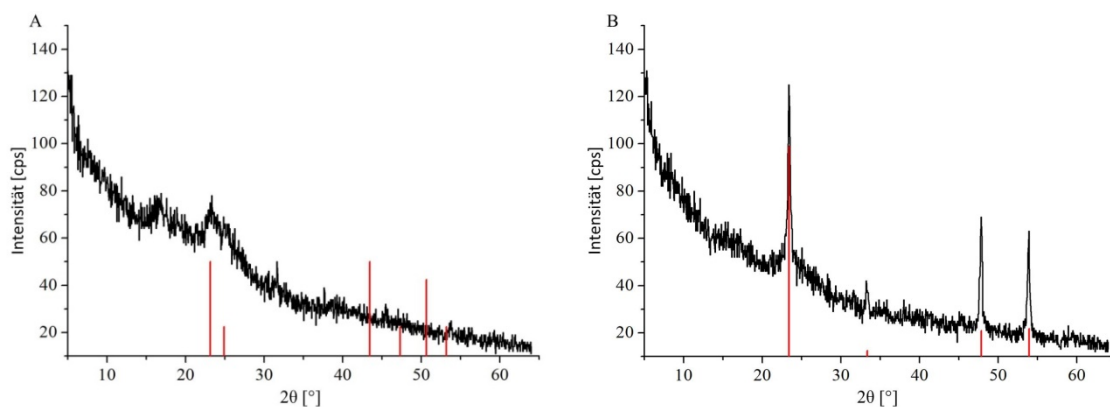


Abb. 34: A: Röntgenpulverdiffraktogramm des Xerogels aus dem Titantetrafluorid-Sol mit einer Konzentration von $0,2 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ im Vergleich zur Referenz von TiF_3X (pdf: 35-983). B: Röntgenpulverdiffraktogramm des Xerogels aus dem Titantetrafluorid-Sol mit einer Konzentration von $1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ im Vergleich zur Referenz von TiOF_2 (pdf: 77-132).

Der mittels potentiometrischer Fluoridbestimmung ermittelte Wert beträgt 33,63 % und liegt damit nur in etwa bei zwei Dritteln des für Titantetrafluorid berechneten Wertes. Durch XRD ist der Hinweis auf Titandifluoridoxid als mögliches Produkt aufgezeigt. Allerdings ist auch hier die Übereinstimmung mit den gemessenen Werten nicht akzeptabel. Nimmt man eine Restmenge an organischen Anteilen der Ausgangsverbindung an, verbessert sich die Übereinstimmung zwischen gemessenem und theoretischem Fluoridgehalt noch einmal deutlich. Zur genauen Bestimmung ist dafür noch eine Elementaranalyse zu betrachten, welche die durch die Fluoridbestimmung erhaltenen Werte und Beobachtungen stützt (Tab. 2).

Tab. 2: Elementaranalyseergebnis des Titanalkoxidfluorid-Xerogels im Vergleich mit möglichen Spezies

Summenformel		Kohlenstoffgehalt [%]	Wasserstoffgehalt [%]	Fluorgehalt [%]
TiF_4	berechnet	0	0	61,34
	gemessen	11,72	4,39	43,3
TiOF_2	berechnet	0	0	37,29
	gemessen	11,72	4,39	43,3
$\text{TiF}_3(\text{OMe})$	berechnet	8,84	2,23	41,94
	gemessen	11,72	4,39	43,3

Dabei zeigt sich sehr deutlich, dass weiterhin Methoxidgruppen im Partikel verbleiben. Die insgesamt zu hohen Werte deuten auf eine Verunreinigung durch restlichen adsorbierten Fluorwasserstoff sowie Lösungsmittelreste hin.

Eine vollständige Beschreibung ist durch Auswertung von IR- und MAS-NMR-Spektren möglich. Der in Abb. 35 gezeigte Vergleich der Spektren des Präkursors $\text{Ti}(\text{OR})_4$ mit dem Titanalkoxidfluorid lässt deutliche Unterschiede erkennen. Die vorher intensiven C-H-Valenzschwingungsbanden $[\nu(\text{C-H})]$ bei 2806 cm^{-1} und 2908 cm^{-1} gehen nahezu vollständig zurück. Dafür tritt im Bereich zwischen 3000 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} eine breite O-H-Valenzschwingungsbande $[\nu(\text{O-H})]$ auf, die freien O-H-Gruppen (wie z.B. bei Methanol) zuzuordnen ist. Auch die C-H-Deformationsschwingung $[\delta(\text{C-H})]$ bei 1431 cm^{-1} wird stark abgeschwächt. Zudem gehen die C-O-Valenzschwingungsbanden $[\nu(\text{C-O})]$ bei 1083 cm^{-1} und 1033 cm^{-1} in der Intensität zurück und werden verschoben (1103 cm^{-1} und 914 cm^{-1}).

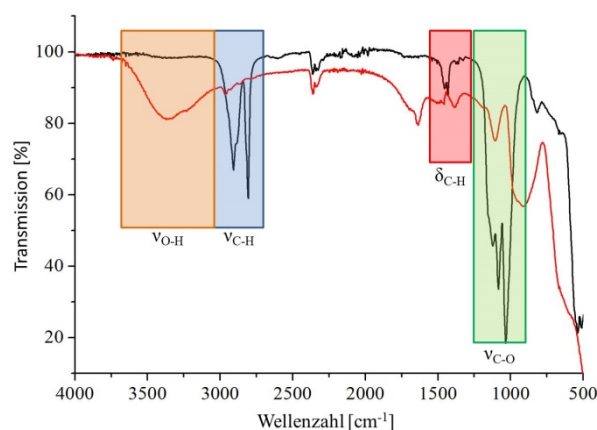


Abb. 35: IR-Spektren des Titanalkoxids (schwarz) und des Titanalkoxidfluorid-Xerogels (rot) im Vergleich.

Bei Betrachtung der Festkörper-NMR-Spektren (Abb. 36) wird deutlich, dass es sich bei der Umsetzung zum Titanalkoxidfluorid nur um eine teilweise Änderung des vorher existierenden Feststoffes handelt. Sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -Spektrum verbleiben die ursprünglich aus dem $\text{Ti}(\text{OR})_4$ bekannten Signale bei $3,20\text{ ppm}$ (^1H) bzw. $61,4\text{ ppm}$ (^{13}C) mit verringerter Intensität erhalten. Allerdings spricht die Ausbildung von zusätzlichen Signalen bei $8,25\text{ ppm}$ (^1H) sowie bei $62,6\text{ ppm}$ und $55,5\text{ ppm}$ (beide ^{13}C) deutlich für eine Reaktion und Veränderungen in der näheren Umgebung um die

gemessenen ^{13}C -Kerne. Unter Berücksichtigung des Ergebnisses der ^{19}F -NMR (Abb. 30) kann also von einer partiellen Fluorierung des $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ausgegangen werden.

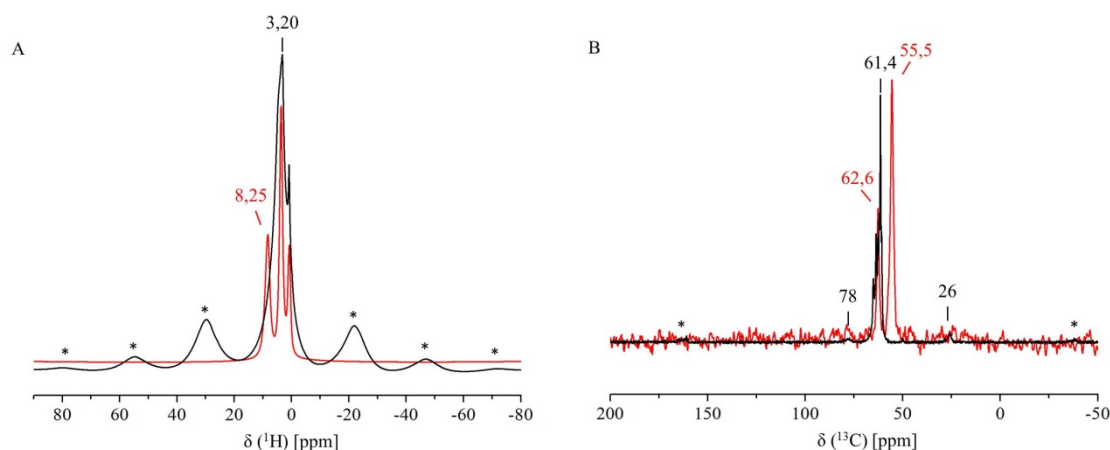


Abb. 36: A: ^1H -MAS-NMR-Spektrum des Titanatetraalkoxids (schwarz) im Vergleich zum Titanalkoxidfluorid (rot). B: ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum des Titanatetraalkoxids (schwarz) im Vergleich zum Titanalkoxidfluorid (rot). (*: Rotationsseitenbanden)

Die Größe der Kristallite könnte beim Xerogel aus dem Sol mit der Konzentration von $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ auch mittels Scherrer-Gleichung abgeschätzt werden (vgl. Abb. 34). Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse und Fluoridbestimmung ist jedoch zu erkennen, dass es sich hier offensichtlich nur um einen Teil der Probe handelt, der TiOF_2 als kristalline Verbindung enthält. Eine sinnvolle Kristallitgrößenbestimmung für die gesamte Probe aus dem Diffraktogramm ist somit als unwahrscheinlich anzusehen. Daher müssen weitere Untersuchungen bezüglich der Morphologie durchgeführt werden. Für die Größenbestimmung bieten sich zum einen SAXS-Messungen an, zum anderen Aufnahmen mit dem TEM. Beide Methoden sollten sich hervorragend ergänzen, da durch TEM als bildgebendes Verfahren einzelne Partikel gezeigt werden, während mittels SAXS-Experimenten als ein integrales Verfahren Informationen für das gesamte Sol erhalten werden können. Die Ergebnisse der SAXS-Experimente sind in Abb. 37 gezeigt. Aus der Darstellung lassen sich verschiedene Aussagen ableiten. Der anfänglich horizontale Kurvenverlauf ist für eine kugelförmige Symmetrie der Partikel typisch.⁵⁸ Kommt es bei der Länge des Streuvektors q im Bereich von $q = 0,1$ bis $0,3 \text{ nm}^{-1}$ zu einem Abfall der Kurve, kann auf Partikelagglomeration geschlossen werden. Dies wird hier

nicht beobachtet, so dass von monodispers im Sol verteilten kleinen Partikeln ausgegangen werden kann. Allerdings soll der Partikelradius aus dieser Messung einen Wert von 0,3 nm durch Berechnung aus der Ausgleichsgerade haben. Dieses Ergebnis steht im deutlichen Gegensatz zu den Ergebnissen aus der DLS (hydrodynamischer Radius etwa 39 nm).

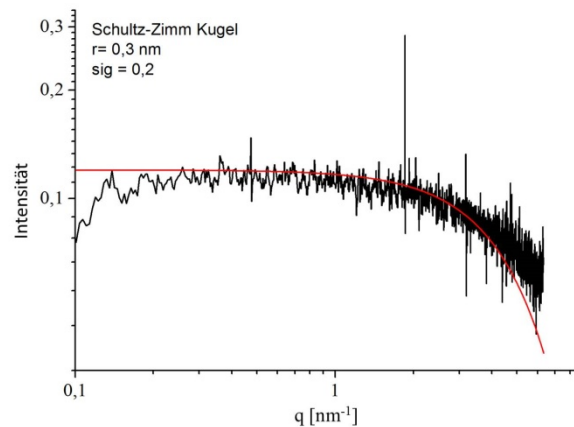


Abb. 37: Ergebnis der SAXS-Messungen des Titanalkoxidfluoridsols. Der angepasste Kurvenverlauf (rot) ist für eine kugelförmige Partikelsymmetrie typisch.

Um den Unterschied zwischen den SAXS- und den DLS-Messungen (S. 47) zu erklären, aber auch um einen detaillierten Einblick in die Morphologie der Partikel zu gewinnen, sind daher zwingend Aufnahmen mittels TEM notwendig. Abb. 38 zeigt die erhaltenen Bilder, auf denen Agglomerate zu sehen sind. Bei großer Vergrößerung kann man eine Stäbchenform erkennen, deren Abmessungen etwa 10 x 40 nm betragen. Dieser Befund steht zwar im deutlichen Gegensatz zu den Ergebnissen der SAXS-Experimente, die Kugeln als Form der Partikel vermuten lassen und zudem von deutlich kleineren Partikelradien ausgehen, deckt sich aber mit den Ergebnissen der DLS. In der DLS werden sphärische Partikel angenommen und daher auch für die mathematische Berechnung der Messdaten benutzt. Die in Bezug auf die Transparenz des Sols zu großen hydrodynamischen Durchmesser lassen sich somit durch die vom Berechnungsmodell verschiedene Geometrie erklären.

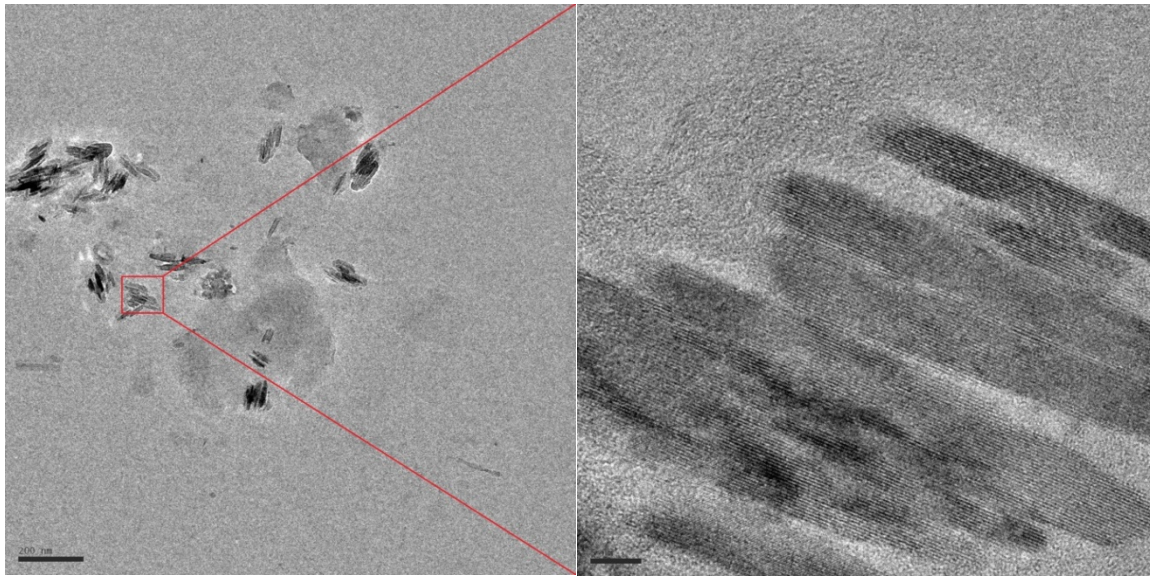


Abb. 38: TEM-Aufnahmen der Titanalkoxidfluorid-Partikel.

Titantetrafluorid gilt als wenig hydrolysestabil. Umso mehr überrascht es daher, dass die Langzeitstabilität des Sols erstaunlich hoch ist. Selbst nach zwei Jahren sind die Sole noch niedrigviskos und vor allem transparent, allerdings teilweise gelb eingefärbt. Nach NMR-Messungen (Abb. 39) ist auch immer noch ein Titantetrafluorid-Sol vorhanden.

Die Verschiebungswerte der intensiven Signale sind über diesen langen Zeitraum hinweg kaum verändert ($\pm 1\text{-}2$ ppm). Allerdings treten zusätzliche Signale bei 195 ppm und 139 ppm auf. Diese deuten auf strukturelle Veränderungen der Partikel hin. Adsorbierter Fluorwasserstoff bei -187 ppm ist allerdings nicht mehr zu beobachten, er könnte also die Triebkraft für diese Veränderungen im Partikel darstellen.

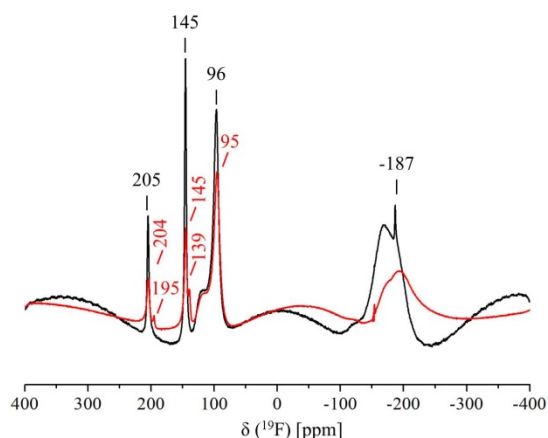


Abb. 39: Vergleich der ^{19}F -NMR-Spektren unmittelbar nach der Synthese (schwarz) und nach zwei Jahren (rot) ($c = 0,2 \text{ M}$).

Für eine genaue Erklärung mit Hilfe der Struktur des Titanalkoxidfluorids wäre die Gewinnung eines Einkristalls zur Röntgeneinkristallstrukturanalyse notwendig, was bisher nicht realisiert werden konnte.

Zusammenfassend kann hier somit erstmals gezeigt werden, dass sich bei der in dieser Arbeit neu entwickelten Syntheseroute ein niedrigviskoses und transparentes Titanalkoxidfluorid-Sol mit Nanopartikeln der Zusammensetzung $\text{TiF}_3(\text{OMe})$ in Methanol bildet. Der überschüssige Fluorwasserstoff verbleibt laut NMR-Spektroskopie (Abb. 30) zunächst als gelöste bzw. adsorbierte Spezies im Sol, reagiert jedoch mit der Zeit mit freien Koordinationsstellen im Titan (siehe Abb. 39), wobei sich die Viskosität und die Transparenz des Sols jedoch nicht ändern.

3.3 Zirkoniumtetrafluorid

Ähnlich wie beim Titantetrafluorid-System ist bisher noch keine Syntheseroute für ein Zirkoniumtetrafluorid-Sol bekannt. Durch die erfolgreichen Ergebnisse im Bereich des Titantetrafluorids lassen sich jedoch Rückschlüsse für die Syntheseführung erlangen.

Zirkoniumtetra-*n*-propoxid ist als Zirkoniumquelle gut geeignet. Es wird als Lösung in *n*-Propanol verkauft und ermöglicht damit neben einer homogenen Verteilung in der Reaktionslösung die Reaktionsführung ohne weitere Nebenprodukte. Als Lösungsmittel wird für die Synthese in Analogie zum Titantetrafluorid-Sol dennoch ebenfalls Methanol verwendet. Eigene Vorversuche der Synthese in *n*-Propanol zeigen eine deutliche größere Tendenz zur Ausbildung von Gelnetzwerken im sich bildenden Sol.

Wie beim Titantetrafluorid-Sol kommt es bei der Zugabe des Zirkoniumtetra-*n*-propoxids zum Methanol zu einer Trübung der Reaktionslösung. Eine röntgenographische Untersuchung des Rückstands ermöglicht keine strukturelle Aufklärung, da das Pulver röntgenamorph ist. Eine Bestimmung der elementaren Zusammensetzung kommt zu dem in Tab. 3 berechneten Ergebnis.

Tab. 3: Elementaranalyseergebnis im Vergleich möglicher Zr(OR)_4 -Spezies

Summenformel		Kohlenstoffgehalt [%]	Wasserstoffgehalt [%]
Zr(OMe)_4	berechnet	22,31	5,62
	gemessen	20,63	4,96
$\text{Zr(O}^n\text{Pr)}_4$	berechnet	44	8,62
	gemessen	20,63	4,96

Somit kann zunächst von einem fast vollständigen Austausch der *n*-Propoxidgruppen gegen Methoxidgruppen ausgegangen werden. Die zu geringen Werte können durch eine partielle Hydrolyse erklärt werden. Allerdings lässt sich mittels ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR auch eindeutig nachweisen, dass neben den Methoxidgruppen (57,3 ppm) immer noch *n*-Propoxidgruppen (10,4 ppm ($-\text{CH}_3$), 28,2 ppm ($-\text{CH}_2-$), 71,6 ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-$)) im Rückstand der Eduktsuspension vorhanden sind (Abb. 40). Das Edukt für die Synthese des angestrebten Zirkoniumtetrafluorid-Sols ist dementsprechend schon ein

hochgestörtes, statistisches Gemisch von verschiedenen Zirkoniumalkoholaten und - (hydr)oxiden.

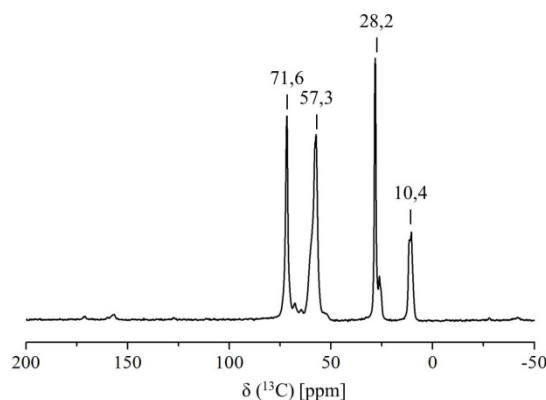


Abb. 40: ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum des Zirkoniumtetraalkoxids.

Dieses Ergebnis kann zudem mittels IR-Spektroskopie belegt werden. In Abb. 41 sind die IR-Spektren des Edukts (Zirkoniumtetra-*n*-propoxid in *n*-Propanol gelöst) und des durch Zugabe zu Methanol erhaltenen weißen Niederschlags dargestellt. Dabei sind sowohl einige Unterschiede, wie auch viele Gemeinsamkeiten in den Schwingungsbanden feststellbar.

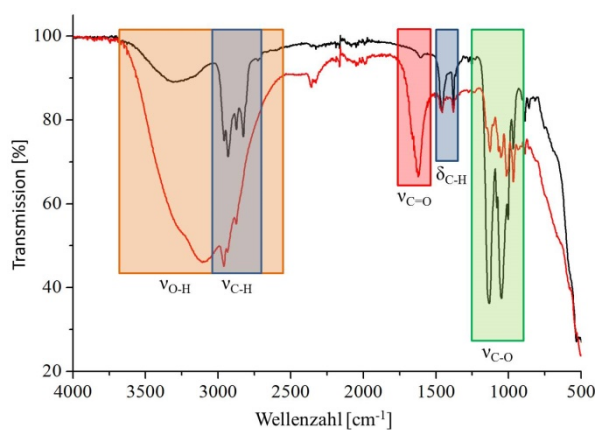


Abb. 41: IR-Spektren des Zirkoniumtetraalkoxids (schwarz) im Vergleich zu $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (rot).

Die breite Schwingungsbande im Bereich zwischen 3500 cm^{-1} und 2700 cm^{-1} ist den freien und in Wasserstoffbrückenbindungen vorhandenen O-H-Schwingungen [$\nu(\text{O-H})$]

des *n*-Propanols zuzuordnen. Deren Reduzierung zu einem geringfügigen Signal im Feststoff ist durch die Entfernung des Lösungsmittels recht einfach zu erklären. Es kommt zudem zur Herausbildung eines Multipletts bei etwa 3000 cm^{-1} , welches den C-H-Valenzschwingungen $[\nu(\text{C-H})]$ der Alkylreste zugeordnet werden kann. Diese sind im Zirkoniumtetra-*n*-propoxid unterhalb der O-H-Valenzschwingung ebenfalls zu vermuten. Eine Unterscheidung in Methoxid- oder *n*-Propoxidgruppe ist durch die Überlagerung der verschiedenen Signale nicht möglich. Die Schwingungsbande bei 1622 cm^{-1} ist der Carbonyl-Valenzschwingung $[\nu(\text{C=O})]$ von Trifluoressigsäure zuzuordnen. Sie wird bei der Synthese als unterstützendes Reagenz eingesetzt. Die Details dazu werden etwas später diskutiert.

Die Schwingungsbanden bei 1456 cm^{-1} und 1381 cm^{-1} , die die Deformationsschwingungen $[\delta(\text{C-H})]$ der $-\text{CH}_2-$ und $-\text{CH}_3$ -Gruppen beschreiben, bleiben hinsichtlich Lage und Intensität erhalten. Daraus kann der durch die NMR-Spektroskopie entdeckte Hinweis, dass beide Alkoxidgruppen im Feststoff verbleiben, gestützt werden. Zudem kommt es durch die Reaktion mit dem Methanol zu einer Reduzierung der Anzahl der C-O-Valenzschwingungsbanden $[\nu(\text{C-O})]$ aus dem Zirkoniumtetra-*n*-propoxid (vier Banden), die durch die unterschiedliche Koordination des *n*-Propoxids (frei, über Wasserstoffbrückenbindungen oder im Zirkoniumtetra-*n*-propoxid gebunden) erklärt werden können. Im gemischten Zirkoniumtetraalkoxid sind hingegen nur zwei Banden vorhanden, von denen eine Bande bei 1134 cm^{-1} durch Vergleichsspektren der C-O-Valenzschwingung des Propoxids, die andere Bande bei 1049 cm^{-1} der C-O-Valenzschwingung des Methoxids zuzuordnen ist.

Nach erfolgter Suspendierung des Zirkoniumpräkursors in Methanol kann die Reaktion mit Fluorwasserstoff durchgeführt werden. Allerdings wird hier selbst bei sehr geringen Konzentrationen von $0,05\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kein klares Sol erhalten. Während der Reaktion ist jedoch bei der Zugabe von etwa zwei Äquivalenten Fluorwasserstoff eine zwischenzeitliche Aufklärung des Sols zu erkennen, die bei weiterer Zugabe wieder durch eine Trübung ersetzt wird. Dies kann als Hinweis auf ein stabiles, unvollständig fluoriertes Sol interpretiert werden. Weitere Untersuchungen dazu müssen daher stattfinden.

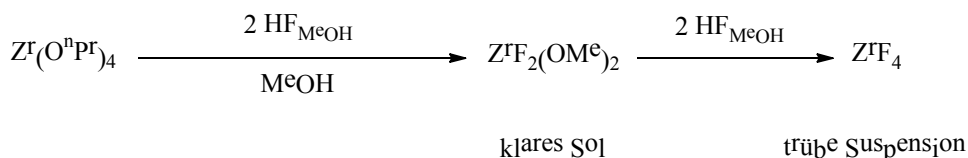


Abb. 42: Vereinfachtes Reaktionsschema des $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4$ mit Fluorwasserstoff in Methanol.

Offensichtlich handelt es sich bei dieser Reaktion um einen zweistufigen Prozess, der ein stabiles Zirkoniumalkoxidfluorid als Zwischenprodukt aufweist. Eine röntgenographische Aufklärung der Struktur des Produkts oder der Zwischenstufe ist aufgrund der Amorphizität des Pulvers nicht möglich. Mittels Elementaranalyse (Tab. 4) kann das in Abb. 42 gezeigte Reaktionsschema bis zur Zwischenstufe des $\text{ZrF}_2(\text{OMe})_2$ hin bestätigt werden. Der zu geringe Anteil an Kohlenstoff deutet auf eine partielle Hydrolyse der Methoxidgruppen zu Hydroxidgruppen hin. Die Synthese eines stabilen Sols mit einer Konzentration von mehr als $0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kann hier jedoch nicht realisiert werden. Daher werden Versuche zur Stabilisierung durch Zusätze durchgeführt.

Tab. 4: Elementaranalyseergebnis des Zirkoniumalkoxidfluorid-Xerogels im Vergleich mit möglichen $\text{ZrF}_x(\text{OR})_y$ -Spezies

Summenformel		Kohlenstoffgehalt [%]	Wasserstoffgehalt [%]
$\text{ZrF}_2(\text{OMe})_2$	berechnet	12,56	3,16
	gemessen	10,03	2,92
$\text{ZrF}_2(\text{O}^n\text{Pr})_2$	berechnet	29,13	5,7
	gemessen	10,03	2,92
$\text{ZrF}_2(\text{OMe})_{1,7}(\text{OH})_{0,3}$	berechnet	10,91	2,91
	gemessen	10,03	2,92

Der Einfluss von Zusätzen unterschiedlichster Art zu Solen ist im Arbeitskreis Kemnitz schon verschiedenartig untersucht worden.^{45,7,47} Zirkoniumoxidkeramiken werden zudem häufig für diverse Zwecke mit Yttriumverbindungen versetzt.^{73,74,75} Deren Einsatz kann daher eine gute Möglichkeit zur Veränderung der Synthese des Zirkoniumtetrafluorid-Sols darstellen. Yttriumoxid, welches in vielen Keramiken verwendet wird, ist für das hier bearbeitete Problem aufgrund der geringen Löslichkeit in Methanol jedoch nicht gut zu verwenden. Die Überführung in eine lösliche Verbindung, das Yttriumacetat, ist im Kapitel 5.4 der experimentellen Untersuchungen beschrieben.

Die Löslichkeit des Yttriumacetats in Methanol kann durch Zugabe von Trifluoressigsäure zudem deutlich verbessert werden. Bei Vorlage von 5 mol% Yttriumacetat zusammen mit 5 mol% Trifluoressigsäure (jeweils bezogen auf den Zirkoniumanteil) in der entsprechenden Menge Methanol kann zunächst eine klare Lösung erhalten werden. Die Verwendung von Yttriumtrifluoracetat ist ebenso möglich, hat aber keinerlei positiven Einfluss auf die Synthese. Bei Zugabe der Zirkoniumtetra-*n*-propoxid-Lösung bildet sich wiederum ein weißer Niederschlag aus Zirkoniumtetraalkoxid. Die Zugabe von vier Äquivalenten in Methanol gelöstem Fluorwasserstoff bewirkt eine kurzfristige Aufklärung, der aber sofort eine Eintrübung folgt. Auf diesem Weg sind also ebenfalls keine Zirkoniumtetrafluorid-Sole darstellbar. Allerdings kommt es auch hier bei der Zugabe von etwa zwei Äquivalenten Fluorwasserstoff zur Bildung eines klaren Sols, welches durch den weiteren Fluorwasserstoff wieder eintrübt (Abb. 43).

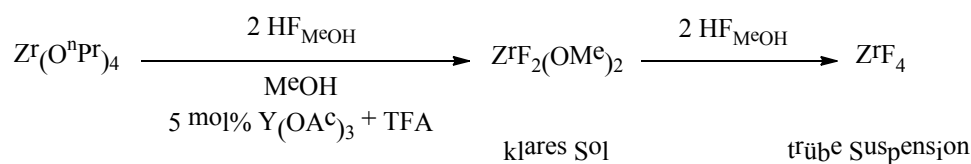


Abb. 43: Vereinfachtes Reaktionsschema des $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4$ mit Fluorwasserstoff in Methanol unter Zusatz von Yttriumacetat und Trifluoressigsäure.

Der große Vorteil, der durch die Verwendung des Yttriumzusatzes entsteht, ist eine deutliche Konzentrationssteigerung der Sole auf bis zu $0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ bei hoher Langzeitstabilität über mehrere Wochen. Die Konzentration kann durch einen weiteren Parameter noch weiter verbessert werden. Bei der Zugabe des Zirkoniumtetra-*n*-propoxids in die Lösung erwärmt sich die Reaktionsmischung spürbar. Während der Fluorierung entsteht zudem noch eine weitere große Menge an Wärme. Wenn diese Wärme durch Kühlung aus der Reaktionsmischung direkt abgeführt wird, kann die Konzentration bis auf $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ gesteigert werden.

Von den so synthetisierten klaren und niedrigviskosen Solen können NMR-Messungen durchgeführt werden. Der Großteil der Signalintensität wird dabei durch das Signal der Fluoratome der CF_3 -Gruppe der gelösten Trifluoressigsäure bestimmt, welche bei einem

Verschiebungswert von -76 ppm gemessen werden. Das Auftreten der sinusförmigen Schwingung im Bereich der CF_3 -Gruppe ist bereits in Kapitel 3.2 bei der Veränderung der Messbedingungen durch eine unvollständige Relaxation gelöster Spezies erklärt worden. Neben dem Signal der CF_3 -Gruppe sind aber, vor allem bei den niedriger konzentrierten Solen, im Bereich um 20 ppm und -20 ppm weitere breite Signale zu erkennen (Abb. 44). Diese liegen nach Legein et al. im Bereich von Fluor im Zirkoniumtetrafluorid.⁷⁶ Durch die große Intensität des Signals der CF_3 -Gruppe im Vergleich zu den wenig intensiven Signalen der Zirkoniumtetrafluoridspezies kann jedoch keine Aussage über strukturelle Merkmale der Nanopartikel im Sol getroffen werden. Die schmalen Signale um 70 ppm stellen Artefakte dar, die nicht identifiziert werden können, und das breite Signal zwischen -100 und -200 ppm ist wiederum dem Probenkopf des NMR-Spektrometers zuzuordnen.

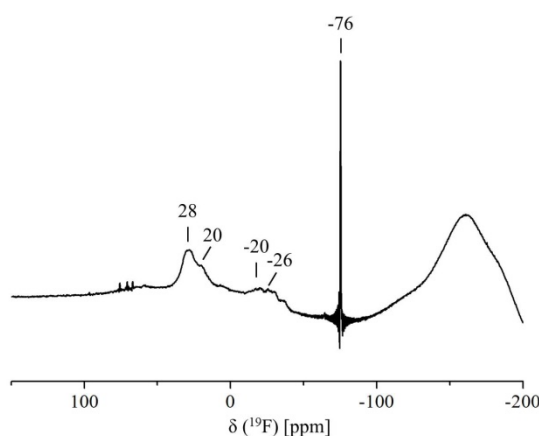


Abb. 44: ^{19}F -NMR-Spektrum des Zirkoniumalkoxidfluorid-Sols ($c = 0,1$ M).

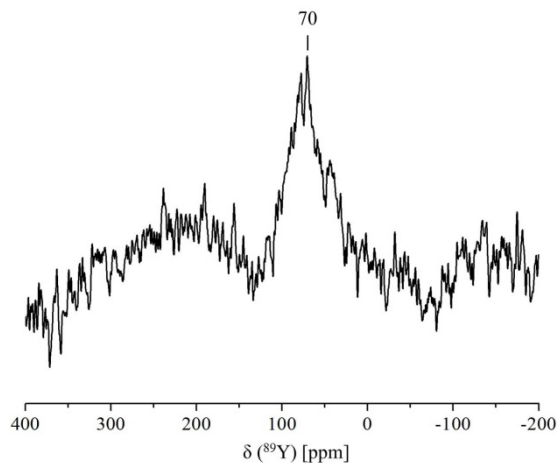
Die Zusammensetzung lässt sich mittels Elementaranalyse recht genau auf die durch die NMR-Spektroskopie vermutete Stöchiometrie festlegen. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengefasst. Die etwas zu geringen Werte entstammen vermutlich einer partiellen Hydrolyse.

Tab. 5: Elementaranalyseergebnisse des mit Yttrium stabilisierten Zirkoniumalkoxidfluorid-Xerogels

Summenformel		Kohlenstoffgehalt [%]	Wasserstoffgehalt [%]
$\text{ZrF}_2(\text{OMe})_2$	berechnet	12,56	3,16
	gemessen	11,17	3,15
$\text{ZrY}_{0,05}\text{F}_2(\text{OMe})_2(\text{OAc})_{0,15}$	berechnet	14,65	3,45
	gemessen	11,17	3,15

Ein Signal für Yttriumfluorid oder Yttriumoxidfluorid, welches im Bereich um - 60 ppm⁷⁷ zu erwarten wäre, ist nicht zu detektieren. Der Einfluss des Yttriumacetats auf die Reaktion ist jedoch klar erkennbar, sein Verbleib im System daher notwendigerweise zu klären.

Die Detektion des Yttriums im Xerogel mittels ^{89}Y -MAS-NMR-Spektroskopie ist bedeutend schwieriger und komplexer, als sich dies für die bisher untersuchten Kerne (^1H , ^{13}C und ^{19}F) gestaltet. Die Messparameter müssen daher auf eine lange D1-Zeit von 120 s und eine hohe Wiederholungsrate von 5000 Messungen verändert werden. Damit kann dann das wesentlich vergrößerte Spektrum in Abb. 45 erhalten werden.

**Abb. 45:** Ausschnitt des ^{89}Y -MAS-NMR-Spektrums des Zirkoniumalkoxidfluorid-Xerogels.

Das Signal liegt in einem Bereich, der Fluorid weder in einer reinen Yttriumfluoridphase (ca. -110 ppm) noch einer reinen Yttriumoxidfluoridphase (ca. 110 ppm) zugeordnet werden kann.⁷⁷ Allerdings gibt es einige Parameter, die die Verschiebung beeinflussen. Zunächst ist das Yttrium nur in geringem Maße an der Reaktion beteiligt (5 mol%) und ist zudem ein Kern mit einem geringen gyromagnetischen Moment (sogenannter

low- γ -Kern), was die Messung an sich schon erschwert. Zudem befindet sich das dreiwertige Yttrium-Kation in einer vierwertigen Zirkonium-Matrix. Ein Elektronentransfer in die Matrix ist also ebenso möglich, was im Anschluss jedoch zu Paramagnetismus der Probe und Störungen bei der NMR-Messung führt. Insgesamt kann mit dieser Messung also die Existenz des Yttriums in den Nanopartikeln bestätigt werden. Eine weiterführende Aussage über die Koordinationssphäre oder die lokale Verteilung ist jedoch, auch aufgrund der Amorphizität der gesamten Probe, so leider nicht möglich.

Der Nachweis von ungepaarten Elektronen, die für die NMR-Spektroskopie störenden Paramagnetismus hervorrufen, kann mittels ESR erfolgen. Die entsprechenden Untersuchungen zeigen zunächst, dass sich bereits im Zirkoniumtetraalkoxid ungepaarte Elektronen befinden (Abb. 46, A). Für *nano*-Zirkoniumdioxid existieren dazu bereits Untersuchungen, in denen die Existenz von F-Zentren (also Anionenfehlstellen, die durch Elektronen ausgeglichen werden) belegt ist.⁷⁸ Allerdings befinden sich die Signale im Zirkoniumtetraalkoxid nicht bei g-Werten von Zr^{3+} -Zentren, sondern eher bei g-Werten von Zr^{4+} -Zentren mit Sauerstoffumgebung, welche wiederum Elektronen freisetzt.

Nach der Fluorierung und in Anwesenheit von Yttrium ändert sich das Spektrum deutlich (Abb. 46, B). Es wird ein sehr intensives Signal detektiert, das mit einem g-Wert von über 2,0 noch etwas weiter von einer Zr^{3+} -Spezies entfernt liegt. Durch den breiten Untergrund kann die Existenz von Zr^{3+} -Zentren jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Daneben zeigt sich bei einem g-Wert von etwa 4,3 ein wenig intensives Signal. Dieses ist Fe^{3+} -Spezies zuzuordnen, die durch Fe^{3+} -Verunreinigungen des Yttriumacetats hervorgerufen werden können.

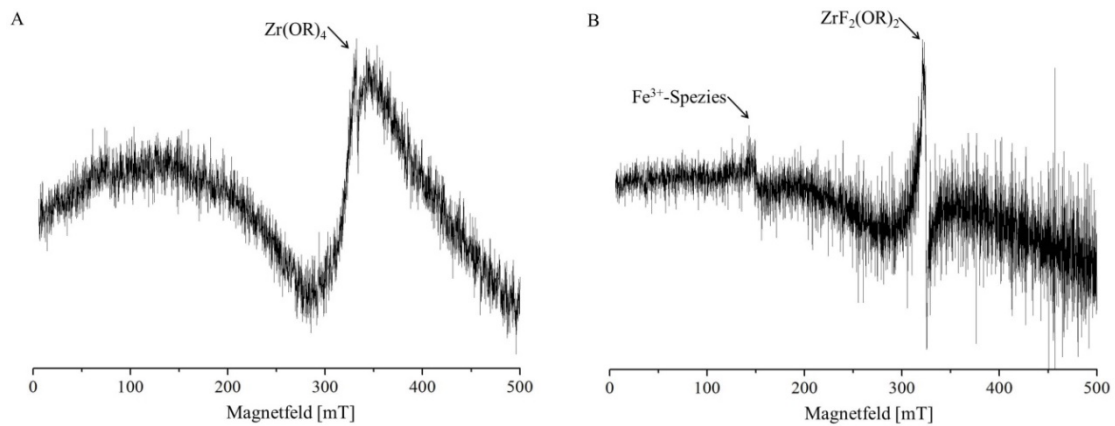


Abb. 46: ESR-Spektren des Zirkoniumtetralkoxids (A) und des Zirkoniumalkoxidfluorids (B).

Die Größenbestimmung der Partikel im Sol kann nicht mittels DLS, wie beim Titantetrafluorid-Sol, erfolgen. Stattdessen müssen wieder SAXS- und TEM-Messungen durchgeführt werden. In den SAXS-Ergebnissen (Abb. 47) zeigt sich zwar ein für zylinderförmige Partikel typischer Verlauf der Kurve, es lässt sich allerdings keine sinnvolle Ausgleichsgerade für die Messung bestimmen. Eine Größenbestimmung ist auf diesem Weg also ebenfalls nicht möglich.

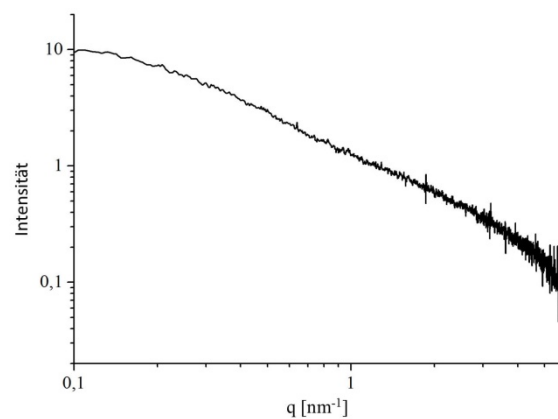


Abb. 47: Ergebnis der SAXS-Messungen des Zirkoniumalkoxidfluoridsols. Der Kurvenverlauf deutet auf eine zylinderförmige Partikelform hin.

Die mittels SAXS vermutete Form der Partikel lässt sich durch die TEM-Messungen (Abb. 48) bestätigen. Es existieren stäbchenförmige Partikel, die etwa eine Länge von 40 nm und eine Breite von 10 nm aufweisen.

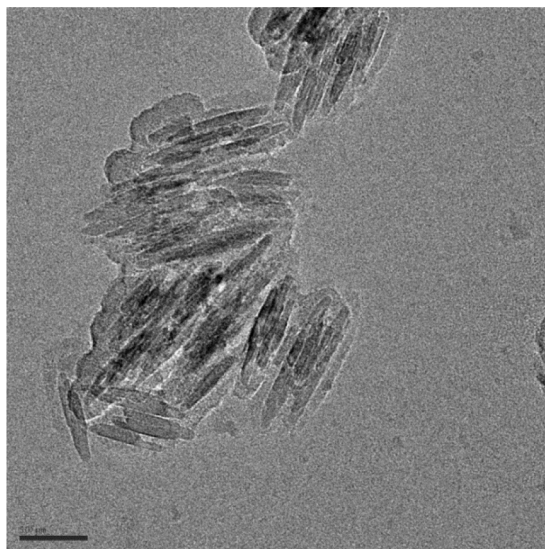


Abb. 48: TEM-Aufnahmen der Zirkoniumalkoxidfluorid-Partikel.

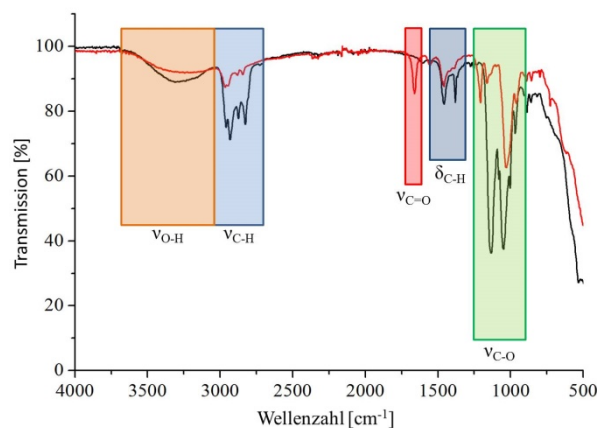


Abb. 49: IR-Spektren der Xerogele des Zirkoniumtetraalkoxids (schwarz) und Zirkoniumalkoxidfluorid (rot) im Vergleich.

Die Reaktion zum Zirkoniumalkoxidfluorid verursacht erstaunlich wenige Änderungen im IR-Spektrum (Abb. 49). Sowohl der Bereich der C-H-Valenzschwingungsbanden [ν(C-H)] zwischen 2700 cm⁻¹ und 3000 cm⁻¹ als auch die Lage der C-O-Valenzschwingungsbanden [ν(C-O)] (1028 cm⁻¹ bzw. 1095 cm⁻¹) und

C-H-Deformationsschwingungsbanden [$\delta(\text{C-H})$] (1386 cm^{-1} bzw. 1460 cm^{-1}) ändern sich kaum. Die Intensität insgesamt nimmt jedoch ab, wobei die C-O-Valenzschwingungsbande bei 1095 cm^{-1} und die C-H-Deformationsschwingungsbande bei 1386 cm^{-1} viel geringere Intensitäten zeigen als ihre jeweils benachbarten Schwingungsbanden. Unter Hinzuziehen von Referenzspektren kann eindeutig nachgewiesen werden, dass die C-O-Valenzschwingung des *n*-Propanols bei 1095 cm^{-1} zu beobachten ist. Außerdem kann damit aber auch noch ein spektroskopischer Nachweis des bevorzugten Austauschs der *n*-Propoxidgruppen gegen Fluorid zur Bildung des Zirkoniumalkoxidfluorids erbracht werden. Eine vollständige Umsetzung zum reinen Zirkoniumfluoridmethoxid kann jedoch sowohl IR- als auch NMR-spektroskopisch ausgeschlossen werden. Die Carbonyl-Valenzschwingungsbanden [$\nu(\text{C=O})$] können den Säuregruppen der Trifluoressigsäure (1660 cm^{-1}) und des Acetatrests des Yttriumacetats (1458 cm^{-1}) zugeordnet werden. Außerdem bilden sich Carbonsäureester, deren C-O-Valenzschwingungsbanden bei 1207 cm^{-1} und 1163 cm^{-1} zu erkennen sind.

In Abb. 50 sind die ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren vor (schwarz) und nach (rot) der Reaktion mit Fluorwasserstoff im Vergleich gezeigt. Während die Signale der Methoxid-, Methyl- und der Ethyl-Gruppen des *n*-Propoxids nur teilweise eine geringe Verschiebung ins Hochfeld erfahren, ändert sich die Umgebung der -O-CH₂-Gruppe dramatisch. Es kommt zu einer Aufspaltung in drei hochfeldverschobene Signale. Dies kann ebenso als Hinweis auf die bevorzugte Reaktion der *n*-Propoxidgruppe verstanden werden.

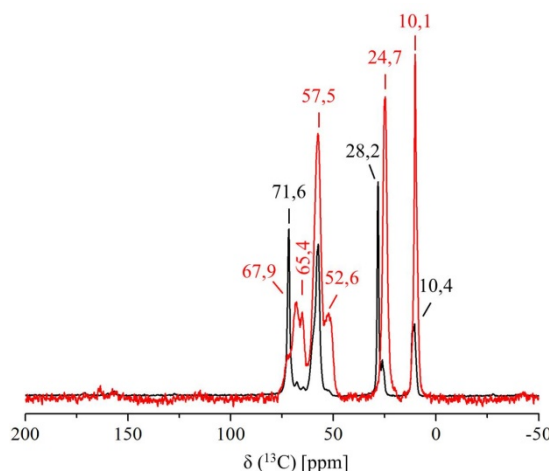


Abb. 50: ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum der Xerogele des Zirkoniumalkoxidfluorids (rot) im Vergleich zum Zirkoniumtetraalkoxid (schwarz).

Durch diese ganzheitliche Untersuchung kann erstmalig diese neue Synthese eines nanoskopischen Zirkoniumalkoxidfluorids beschrieben werden. Dadurch ist ein neuer, einfacher und ressourcenschonender Zugang zu einem potentiell sehr interessanten Material gefunden, dessen Verwendung im weiteren Verlauf der Arbeit noch beschrieben wird.

3.4 Magnesiumfluorid

Die bisherigen Synthesen der Titanalkoxidfluorid- und Zirkoniumalkoxidfluorid-Sole haben gezeigt, dass nicht immer die vollständige Fluorierung für die Synthese transparenter Sole machbar, notwendig oder gar sinnvoll ist. Im Magnesiumfluorid ist dies jedoch anders. Hier können, bei entsprechend langer Alterungszeit von mehreren Wochen, transparente und niedrigviskose Sole bei vollständiger Fluorierung mit zwei Äquivalenten Fluorwasserstoff auf ein Äquivalent Magnesiumpräkursor erhalten werden. Die Eigenschaften dieser Partikel sowie des Magnesiumpräkursors sind zudem bereits breit untersucht.^{46, 66}

Allerdings handelt es sich bei diesen Partikeln um abgesättigte Systeme, die zwar durch große Oberflächen-zu-Masse-Verhältnisse und Lewis-Acidität katalytisch wirksam sein sowie mittels Adsorption beeinflusst werden können, für weitergehende und gegen äußere Einflüsse stabilere Modifikationen jedoch nicht mehr zugänglich sind. Die große chemische Flexibilität, die sich aus unvollständig fluorierten Metallzentren wie bei den Titanalkoxidfluorid- und Zirkoniumalkoxidfluorid-Solen ergibt, sollte auch gezielt in Magnesiumalkoxidfluorid-Solen genutzt werden können. Um dies zu erreichen werden in dieser Arbeit Magnesiumalkoxidfluoride synthetisiert, deren Zusammensetzung durch die zugesetzte Menge Fluorwasserstoff entsprechend der allgemeinen Summenformel $\text{MgF}_{1,7}(\text{OMe})_{0,3}$ gezielt vorgegeben wurde (Abb. 51). Eine genaue Zusammensetzung wird später mittels Elementaranalyse bestimmt, so dass zunächst die allgemeine Angabe $\text{MgF}_x(\text{OR})_y$ verwendet wird. Auf diese Weise sollten die Voraussetzungen für eine chemische Anbindung von Modifizierungsagenzien über eine chemische Reaktion mit verbliebenen Alkoxidgruppen geschaffen werden.

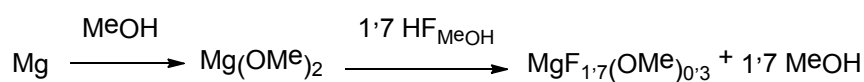


Abb. 51: Reaktionsschema der Reaktion des Magnesiums über die Zwischenstufe des Magnesiummethoxids ($\text{Mg}(\text{OMe})_2$) mit methanolischer Fluorwasserstofflösung.

Die Charakterisierung des Magnesiumalkoxidfluorids kann wie für die Titan- und Zirkoniumalkoxidfluoride durchgeführt werden. Zusätzlich besteht hier die Möglichkeit der röntgenographischen Untersuchung, da keine röntgenamorphen Pulver erhalten werden. Das erhaltene Diffraktogramm ist in Abb. 52 A im Vergleich zur Datenbankreferenz gezeigt. Die große Linienbreite der Reflexe, deren Lage gut mit der Referenz übereinstimmen, weist auf ein nanokristallines Xerogel hin. Aufgrund der Breite der Reflexe ist die Anwendung der Scherrer-Gleichung zur Bestimmung der Kristallitgröße nicht mehr verlässlich möglich. Nur eine Abschätzung auf unter 10 nm ist daher als Aussage belastbar.

Im ^{19}F -MAS-NMR-Spektrum des Xerogels (Abb. 52 B) ist nur ein Signal zu erkennen. Dieses ist der Fluorposition im Magnesiumfluorid zuzuordnen,⁷² wobei es zu einer geringfügigen Verschiebung ins Tieffeld kommt. Andere teilfluorierte Spezies sind nicht zu erkennen. Eine leichte Aufweitung des Signals im Tieffeld kann ebenfalls beobachtet werden, was ein Hinweis für Oxid-Spezies in der zweiten Koordinationssphäre um die gemessenen Fluor-Atome ist.⁷⁹

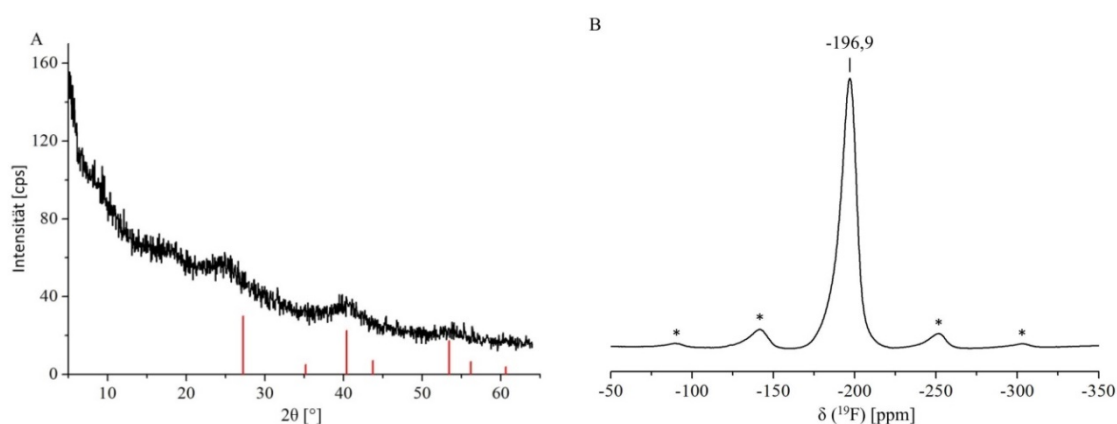


Abb. 52: A: Röntgenpulverdiffraktogramm des Magnesiumalkoxidfluorid-Xerogels im Vergleich zur Magnesiumfluorid-Referenz (pdf-card: 72-1150).

B: ^{19}F -MAS-NMR-Spektrum des Magnesiumalkoxidfluorid-Xerogels. *: Rotationsseitenbanden

Auch mittels Infrarotspektroskopie können Informationen erhalten werden. Neben der C-O-Valenzschwingungsbande $[\nu(\text{C-O})]$ bei 1064 cm^{-1} sind in Abb. 53 A nur wenig intensive Banden von C-H-Valenz- $[\nu(\text{C-H})]$ und Deformationsschwingungen $[\delta(\text{C-H})]$ zu erkennen. Eine Änderung der Signalverschiebung durch die Fluorierung kann durch den

Vergleich mit dem Magnesiummethoxid-Pulver ebenfalls nicht beobachtet werden. Die Summenformel $\text{MgF}_x(\text{OMe})_y$ kann mittels ^1H -MAS-NMR-Untersuchungen (Abb. 53 B) durch lediglich ein Signal, welches den Protonen der Methoxidgruppen zugeordnet werden kann, bestätigt werden.

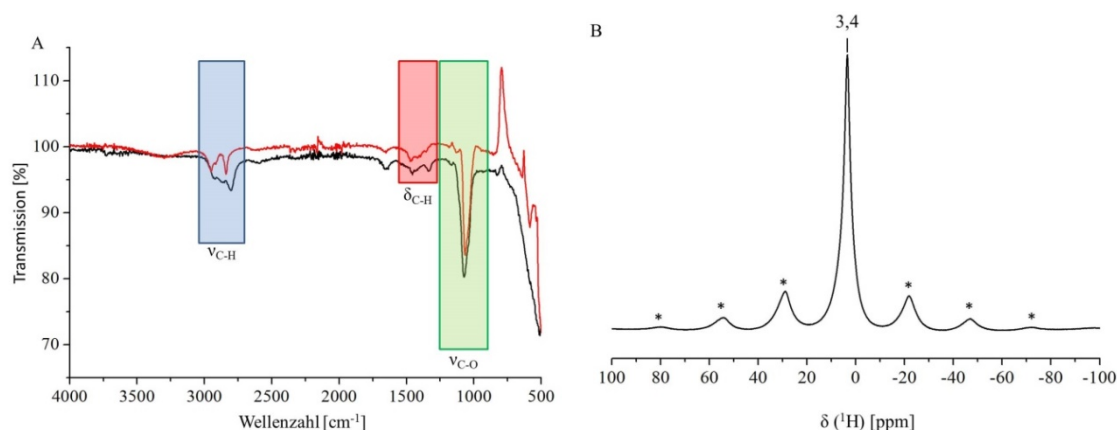


Abb. 53: A: IR-Spektrum des $\text{Mg}(\text{OMe})_2$ -Pulvers (schwarz) im Vergleich mit dem Magnesiumalkoxidfluorid-Xerogel (rot).

B: ^1H -MAS-NMR-Spektrum des Magnesiumalkoxidfluorid-Xerogels (*: Rotationsseitenbanden).

Um die Zusammensetzung der Partikel noch genauer anzugeben, können die Fluorid-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte mittels Elementaranalyse und potentiometrischer Fluoridbestimmung ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 gezeigt.

Tab. 6: Elementaranalyseergebnis des Magnesiumalkoxidfluorids

Summenformel		Kohlenstoffgehalt [%]	Wasserstoffgehalt [%]	Fluorgehalt [%]
$\text{MgF}_{1,7}(\text{OMe})_{0,3}$	berechnet	5,47	1,38	49
	gemessen	5,3	2,68	41,8

Die Abweichung lässt sich vor allem durch adsorbiertes Wasser oder Hydrolyse von Methoxidgruppen zu Hydroxidgruppen erklären. Dies zeigt auch, dass das für die Synthese verwendete Methanol nicht vollkommen wasserfrei war. Auf die gewünschten Eigenschaften der Partikel hat diese geringe Menge Wasser jedoch keinen negativen Einfluss. Davon abgesehen, kann nun die Zusammensetzung des unterstöchiometrischen Magnesiumalkoxidfluorids mit $\text{MgF}_{1,7}\text{OMe}_{0,3}$ angegeben werden.

Bedingt durch die Alkoxidreste und daraus resultierende Störungen der Partikelgeometrie sind auch hier DLS-Messungen nicht zielführend. Eine Visualisierung mittels TEM ist ebenfalls schwierig, da Magnesium als Element eine geringe Atommasse besitzt und damit nur einen geringen Kontrast zeigt. Eine Kristallitgrößenbestimmung ist, da auch die Scherrer-Gleichung nicht angewendet werden kann, daher nur mittels SAXS-Messung möglich. Das entsprechende Messergebnis ist in Abb. 54 gezeigt. Wie beim Zirkoniumalkoxidfluorid wird hier ein für zylinderförmige Partikel typischer Verlauf der Messkurve beobachtet. Eine sinnvolle Ausgleichsgerade ist aber auch hier nicht erstellbar, so dass die Partikelgröße nicht genau bestimmt werden kann.

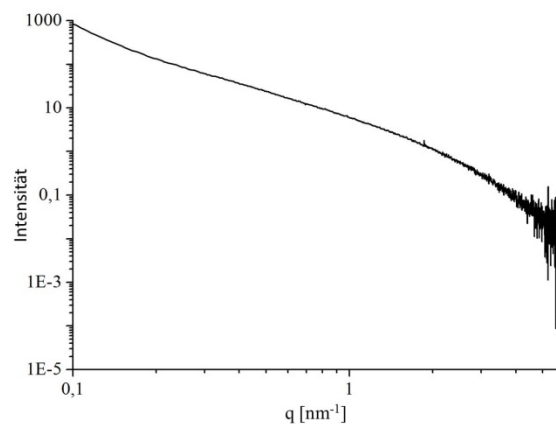


Abb. 54: Ergebnis der SAXS-Messung für das Magnesiumalkoxidfluorid-Sol.

Die Beschreibung der Synthese und Charakterisierung des Magnesiumalkoxidfluorids ist somit im vollen Umfang abgeschlossen. Zusammen mit dem Titanalkoxidfluorid und dem Zirkoniumalkoxidfluorid stehen damit drei verschiedene Materialien für Kompositmaterialien zur Verfügung. In den nächsten Kapiteln wird daher die Modifikation der Partikel zum Einsatz in den Kompositmaterialien beschrieben.

3.5 Modifikation

Die Modifikation der Oberfläche von Partikeln ist der essentielle Punkt bei der Erzeugung von Kompositmaterialien mit homogen verteilten anorganischen Nanopartikeln. Eine Wechselwirkung zwischen zumeist auf Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff basierendem organischem Polymer und metall- und fluorhaltigen, anorganischen Partikeln ist zunächst unwahrscheinlich, denn die Eigenschaften der einzelnen Komponenten unterscheiden sich zu stark. Bei der Verwendung von Fluorpolymeren ist zumindest eine gewisse Kompatibilität zu erwarten, die auch sicherlich noch zu verbessern ist, aber technisch relevante Polymere wie Polycarbonat oder Polymethylmethacrylat sind durch einfaches Beimischen von Partikeln nicht entscheidend beeinflussbar. Hierfür muss eine Modifikation vorgenommen werden.

Wie in den Vorarbeiten⁶⁷ und der Publikation von Noack et al.⁷ gezeigt, lassen sich Magnesiumfluorid-Nanopartikel mittels Säuren in ihren Eigenschaften beeinflussen. Die Anbindung erfolgt hierbei zumeist über koordinative Wechselwirkungen der deprotonierten Säuren mit der Partikeloberfläche, deren Bindungsenergie relativ schwach ist. Zur Deagglomeration der Partikel ist dies im Prinzip ausreichend, da durch andere Polaritäten auf der Oberfläche der Partikel die Stern-Doppelschicht und das Zeta-Potential beeinflusst werden. Wenn die Partikel im Folgenden weiterhin in Lösungsmitteln suspendiert gehalten oder in Monomeren verteilt werden und unter Entzug des Lösungsmittels eine direkte Polymerisation durchgeführt wird, ist die so durchgeführte Modifikation ebenfalls ausreichend.

Für die in dieser Arbeit untersuchten Polymersysteme ist jedoch eine koordinative Wechselwirkung der Modifikatoren mit der Partikeloberfläche zu schwach. Die Verarbeitung von Solen mit Polymerbausteinen mittels Extrusion stellt zudem ein großes Sicherheitsproblem dar. Aufgrund der benötigten hohen Temperaturen von bis zu 250 °C geht das Lösungsmittel in die Gasphase über und generiert damit ein hochtoxisches und/oder brennbares Substanzgemisch, welches sich an heißen Bauteilen des Extruders entzünden kann. Außerdem kommt es durch Gaseinschlüsse zu einem hohen Maß an Porosität im Kompositmaterial, was wiederum zu einer schlechten Verarbeitbarkeit führt. Für dieses Verfahren muss daher zwingend mit Xerogelen gearbeitet werden. Koordinativ gebundene Modifikatoren werden jedoch bei der Trocknung ebenso wie das

Lösungsmittel abgetrennt, so dass Partikelagglomeration auftritt. In Monomerlösungen, in denen die Monomere Siedepunkte nahe dem Lösungsmittel des Sols besitzen oder azeotrope Gemische bilden, ist eine effektive Abtrennung des Lösungsmittels ebenso nicht möglich. All diese Punkte erfordern eine Synthese modifizierter Xerogele mit geringer Agglomerationstendenz, die sich in Polymerschmelzen bei hoher Temperatur oder in Monomerlösungen resuspendieren lassen.

Dies ist durch eine stabilere Anbindung der Modifikatoren möglich. Anders als koordinative Bindungen haben kovalente Bindungen deutlich höhere Bindungsdissoziationsenergien und sind damit widerstandsfähiger gegen äußere Einflüsse. Für kovalente Bindungen an den hier untersuchten Metallfluorid-Nanopartikeln sind allerdings Zentren notwendig, die mit den Modifikatoren zu einer kovalenten Bindung reagieren können. Während dies in einem vollständig fluorierten Nanopartikel nicht gegeben ist, da die Stabilität von Metallfluorid-Bindungen zu groß ist, eröffnen die in dieser Arbeit zugänglich gemachten Metallalkoxidfluoride die Möglichkeit zur Reaktion von Partikeln und Modifikatoren. Je nach gewünschtem Einsatzgebiet muss nun lediglich der richtige Modifikator gefunden werden, der dann mittels sauer katalysierter Umesterung an die Partikel gebunden wird (Abb. 55).

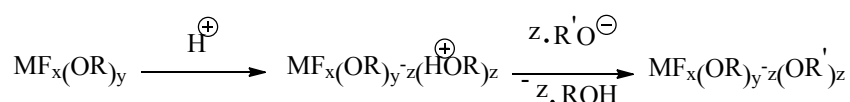


Abb. 55: Allgemeines Reaktionsschema der Umesterung eines Metallalkoxidfluorids mit einem Modifikator.

Für die unterschiedlichen Systeme gibt es daher auch verschiedene Möglichkeiten der Modifikation. Während für Polymere wie Polycarbonat die Definition des besten Modifikators aufgrund der recht großen Bandbreite an unterschiedlichen Zusammensetzungen des Polymers ein Problem darstellt, sind die Fluorpolymere relativ einfach strukturiert. Als Modifikatoren bieten sich hier daher mehr oder weniger langkettige, unverzweigte und perfluorierte Carbonsäuren an. Die in dieser Arbeit verwendeten Säuren sind in Abb. 56 gezeigt.

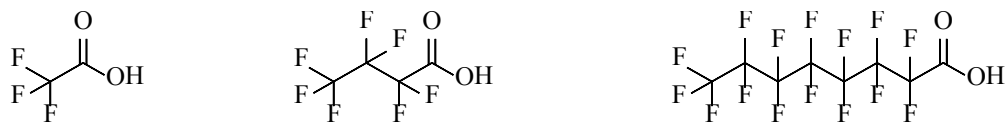


Abb. 56: Strukturformeln der perfluorierten Carbonsäuren als Modifikatoren für die Partikel: Trifluoressigsäure (links), Perfluorbuttersäure (Mitte), Perfluorooctansäure (rechts).

Diese Verbindungen sind strukturell den verwendeten Fluorpolymeren sehr ähnlich. Sie verfügen über ein Grundgerüst aus Kohlenstoff, welches vollständig mit Fluoratomen gesättigt ist. Von der Firma Dyneon 3M® Company sind mehrere Fluorpolymere zur Verfügung gestellt worden, von denen sich das Polymer THV 221 GZ als gut verarbeitbar herausgestellt hat. Die allgemeine Struktur dieses Polymers ist in Abb. 57 zu sehen und zeigt sehr eindrücklich die Ähnlichkeit zu den Substanzen in Abb. 56.

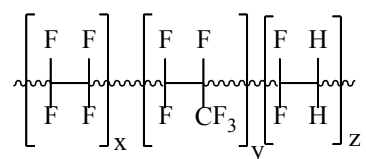


Abb. 57: Struktur des Fluorpolymers THV 221 GZ (Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Vinylidenfluorid-Copolymer, links) der Firma Dyneon 3M® Company.

Eine mögliche Struktur der Polymere Polymethylmethacrylat und Polycarbonat ist in Abb. 58 gezeigt. Die hier gezeigte Struktur bezieht sich auf das Polycarbonat Makrolon®, welches in dieser Arbeit verwendet wurde. Wie bereits in Kapitel 2.2 beschrieben, kann diese Struktur durch diverse Substitutionen verändert werden, wobei es sich aber weiterhin um Polycarbonat handelt.

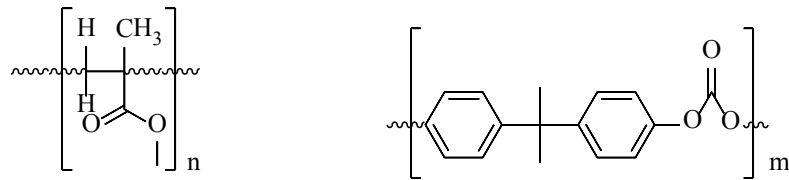
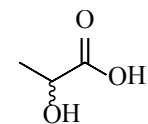


Abb. 58: Strukturschemata des Polymethylmethacrylats (links) und des Polycarbonats (Makrolon® von Bayer® MaterialScience, rechts).

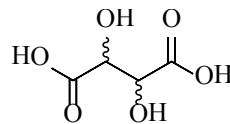
Die Partikel sollen nach der Modifikation durch elektrostatische oder kovalente Bindungen mit dem Polymer in Wechselwirkung treten und sich dadurch im Polymer fein verteilen. Dafür eignen sich ebenfalls verschiedene Säuren, die in Abb. 59 dargestellt sind. Sie lassen sich grob durch verschiedene funktionelle Gruppen klassifizieren.

(Di-)Carbonsäuren

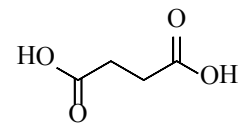
(mit Hydroxidfunktionen)
zur Umesterung



Milchsäure

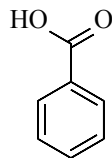


Weinsäure

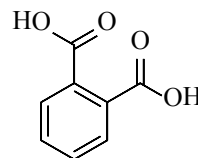


Bernsteinsäure

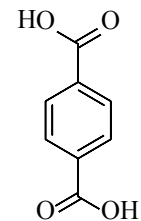
Arylcarbonsäuren
für π - π -Wechselwirkungen
(hauptsächlich für PC):



Benzoessäure

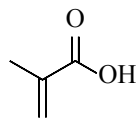


Phthalsäure

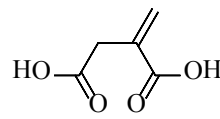


Terephthalsäure

Polymerisierbare Säuren
(nur für PMMA):



Acrylsäure



Itaconsäure

Abb. 59: Strukturformeln von verschiedenen Carbonsäuren als Modifikatoren für die Partikel für die Verwendung in PMMA und PC.

3.6 Magnesiumalkoxidfluorid und dessen Modifikationen

Die vorher beschriebenen Konzepte zur kovalenten Modifikation müssen nun auf ihre reale Funktionstüchtigkeit hin überprüft werden. Mit der Dissertation von Noack⁴⁵ existiert schließlich bereits eine Arbeit, in der über die elektrostatische, nicht aber die kovalente Modifikation der Nanopartikel berichtet wird. Zum Nachweis gibt es verschiedene Möglichkeiten, die durch gegenseitiges Ergänzen ein vollständiges Bild ergeben sollen. Zunächst kann noch einmal versucht werden mittels SAXS die Partikelform und -größe zu bestimmen. Als weitere Methode steht zudem die ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR zur Verfügung, mit der immobilisierte Spezies auf den Partikeln nach der Entfernung des Lösungsmittels bestimmt werden können. Zur Vervollständigung der Erkenntnisse können mittels IR-Spektroskopie das Verhalten der Schwingungsbanden und deren Änderung ermittelt werden. Exemplarisch für andere Modifikationssysteme wird hier zunächst das Magnesiumbenzoatfluorid der durch die Synthese vorgegebenen Stöchiometrie $\text{MgF}_{1,7}(\text{OBz})_{0,3}$ gezeigt. Anschließend erfolgen die Betrachtungen für das Magnesiumfluoridterephthalat und das Magnesiumfluoridtrifluoracetat der gleichen Stöchiometrie.

3.6.1 Magnesiumbenzoatfluorid

Eine Untersuchung des durch Entfernung des Lösungsmittels erhaltenen Xerogels aus dem Sol des Magnesiumbenzoatfluorids mittels XRD (Abb. 60) zeigt wiederum lediglich die breiten Reflexe im Bereich von Magnesiumfluorid (pdf-card: 72-1150). Durch die Nanokristallinität der Partikel ist die Kristallitgröße mittels Scherrer-Gleichung aus der Reflexbreite nicht mehr bestimmbar. Der kristalline Anteil im Partikel kann lediglich auf unter 10 nm Ausdehnung abgeschätzt werden. In Abb. 60 ist zudem der Vergleich zum Magnesiumalkoxidfluorid gezeigt, welches sich röntgenographisch nicht vom Magnesiumbenzoatfluorid unterscheidet.

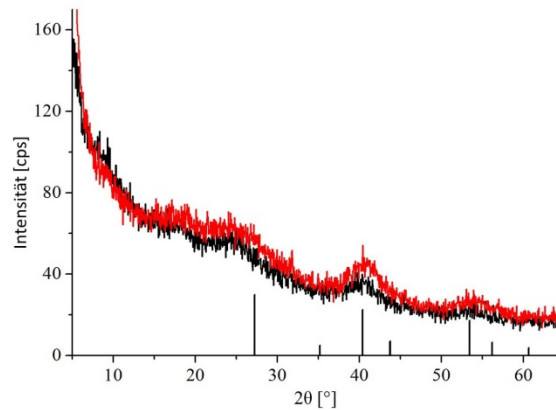


Abb. 60: Röntgenpulverdiffraktogramm des Magnesiumbenzoatfluorids (rot) im Vergleich zum unmodifizierten Magnesiumalkoxidfluorid (schwarz).

Die Partikelgröße kann neben der Bestimmung durch die Reflexbreite im Diffraktogramm des Xerogels auch mittels SAXS direkt im Sol ermittelt werden. Im Vergleich dazu könnte die Ermittlung des hydrodynamischen Durchmessers durch die DLS stehen. Hierbei kann jedoch, wie schon in Kapitel 3.2 für das Titanalkoxidfluorid beschrieben, kein sigmoidaler Kurvenverlauf erhalten werden, so dass die Messung bezüglich der Größe der Partikel keine verlässliche Aussage erlaubt.

Messungen mittels SAXS hingegen sind relativ unabhängig vom umgebenden Medium. Wie bereits in Kapitel 3.4 gezeigt, ist der in Abb. 61 dargestellte Kurvenverlauf typisch für ein zylinderförmiges Partikel. Durch Ermittlung einer Ausgleichsgerade kann der Partikeldurchmesser auf etwa 2 nm bestimmt werden.

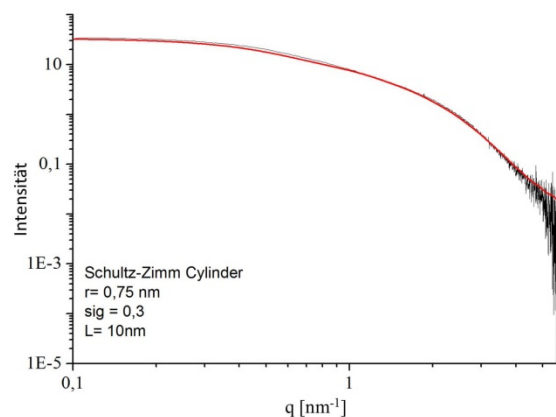


Abb. 61: Ergebnis der SAXS-Messung des Magnesiumbenzoatfluorids. Die gerechnete Anpassung ergibt für die Partikel eine Zylinderform.

Aus den bisherigen Ergebnissen lassen sich nur Aussagen über die Partikelgröße treffen. Ob die Reaktion der Benzoesäure (BzOH) mit den verbliebenen OR-Gruppen der Oberfläche der Partikel tatsächlich stattgefunden hat, kann mittels IR- und MAS-NMR-Spektroskopie ermittelt werden. In Abb. 62 sind die ^{19}F -MAS-NMR-Signale des Magnesiumbenzoatfluorids im Vergleich zum Magnesiumalkoxidfluorid gezeigt. Dabei ist eine Tieffeldverschiebung des Fluorsignals im modifizierten Magnesiumfluorid zu beobachten. Dies deutet auf einen höheren Anteil an Sauerstoffatomen in der zweiten Koordinationssphäre der Fluorposition im Magnesiumfluoridpartikel hin.

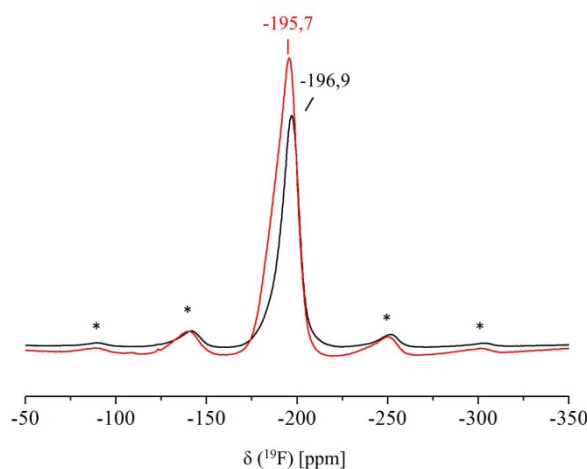


Abb. 62: ^{19}F -MAS-NMR-Spektrum des Magnesiumbenzoatfluorids (rot) im Vergleich zum unmodifizierten Magnesiumalkoxidfluorid (schwarz) (*: Rotationsseitenbanden).

Um weitere Informationen zu erhalten, können zudem noch ^1H -MAS-NMR und ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Messungen durchgeführt werden. Hierbei ist sehr deutlich zu sehen, dass sich durch die Zugabe der Benzoesäure im ^1H -Spektrum ein intensives Signal bei 7,0 ppm herausbildet, wohingegen die Intensität des Signals des Methylrests (3,4 ppm bzw. 3,2 ppm) deutlich verringert wird, jedoch nicht vollständig verschwindet (Abb. 63).

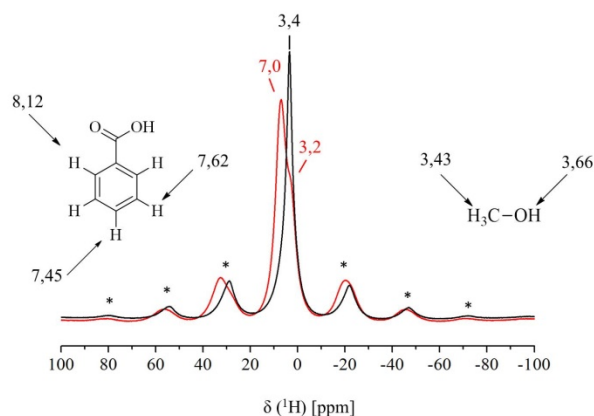


Abb. 63: ^1H -MAS-NMR-Spektrum des Magnesiumbenzoatfluorids (rot) im Vergleich zum unmodifizierten Magnesiumalkoxidfluorid (schwarz) (*: Rotationsseitenbanden). Die Verschiebungswerte der potentiellen organischen Reinstoffe an der Oberfläche sind links (Benzoessäure) und rechts (Methanol) dargestellt.

Ein ähnliches Ergebnis kann bei den ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Experimenten erhalten werden. In Abb. 64 sind die Spektren der einzelnen Stoffe im Vergleich gezeigt, aus dem deutlich hervorgeht, dass sowohl Benzoat- (Carbonyl-Kohlenstoff bei 173,0 ppm und Ring-Kohlenstoff im Bereich von 130 ppm) als auch Methoxidgruppen (49,0 ppm) auf den Partikeln immobilisiert sind. Somit scheint es nicht zu einem vollständigen Austausch gekommen zu sein. Dies kann vor allem sterische Hinderungsgründe haben, wenn sich Methoxidgruppen in Kavitäten der Partikel oder in direkter Nähe zu einer bereits umgesetzten Alkoxidfunktion befinden.

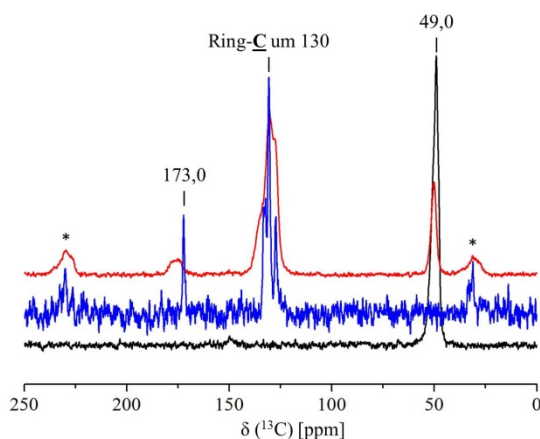


Abb. 64: ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum des Magnesiumbenzoatfluorids (rot) im Vergleich zum unmodifizierten Magnesiumalkoxidfluorid (schwarz) und reiner Benzoessäure (blau) (*: Rotationsseitenbanden).

Aus den Ergebnissen der MAS-NMR-Spektroskopie lässt sich somit auf eine kovalente Anbindung der Benzoesäure auf die Magnesiumfluoridpartikel schließen. Um diese These weiter zu stützen, werden die modifizierten Partikel mittels IR-Spektroskopie weiter untersucht.

In Abb. 65 sind die IR-Spektren des Magnesiumalkoxidfluorids und des Magnesiumbenzoatfluorids im Vergleich dargestellt. Das IR-Spektrum des Magnesiumalkoxidfluorids zeigt, wie in Kapitel 3.4 bereits beschrieben, eine C-O-Valenzschwingungsbande [$\nu(\text{C-O})$] bei 1064 cm^{-1} sowie C-H-Valenz- [$\nu(\text{C-H})$] und C-H-Deformationsschwingungsbanden. Nach der Umsetzung mit Benzoesäure sind drei Schwingungsbanden zu beobachten, die für C=C-Valenzschwingungen [$\nu(\text{C=C})$] in aromatischen Systemen (1423 cm^{-1} , 1568 cm^{-1} und 1602 cm^{-1}) charakteristisch sind. Die Schwingungsbanden bei 718 cm^{-1} und 688 cm^{-1} liegen im Bereich von typischen Ringdeformationsschwingungen [$\delta(\text{C=C})$]. Die Schwingungsbande bei 1064 cm^{-1} verliert deutlich an Intensität und erfährt zudem eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen (1026 cm^{-1}). Dies ist ein deutliches Indiz für den Austausch der Methoxid- durch Benzoatgruppen. Ein weiterer entscheidender Hinweis für die Reaktion der Benzoesäure mit dem Partikel ist die vollständige Abwesenheit von O-H-Schwingungsbanden, die üblicherweise im Bereich um 3000 cm^{-1} zu finden sein müssten, wenn die Benzoesäure neben den Partikeln vorliegen würde.

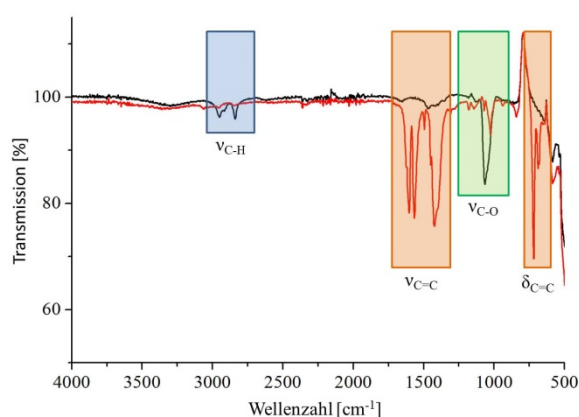


Abb. 65: IR-Spektren der Verbindungen Magnesiumalkoxidfluorid (schwarz) und Magnesiumbenzoatfluorid (rot) im Vergleich.

Für eine bessere Beurteilung muss das IR-Spektrum der Partikel noch mit dem IR-Spektrum der reinen Benzoesäure verglichen werden (Abb. 66). Der zuvor beschriebene Bereich der O-H-Valenzschwingungsbanden [$\nu(\text{O-H})$] um 3000 cm^{-1} ist in der Referenz deutlich zu erkennen sowie dessen vollständiges Verschwinden im Magnesiumbenzoatfluorid. Interessanterweise kann die Carbonyl-Valenzschwingungsbande [$\nu(\text{C=O})$] der Säuregruppe bei 1678 cm^{-1} ebenfalls nicht mehr beobachtet werden.

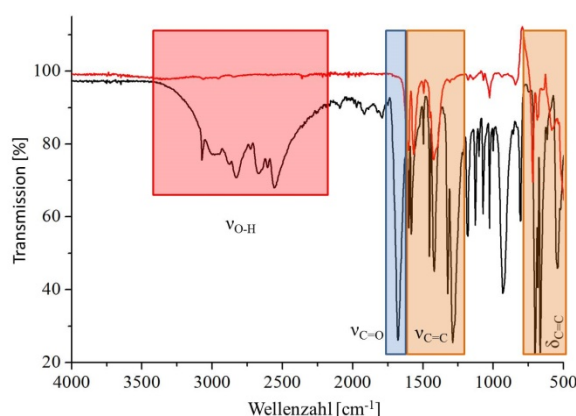


Abb. 66: IR-Spektren der Verbindungen Magnesiumbenzoatfluorid (rot) und Benzoesäure (schwarz) im Vergleich.

Im Bereich um 1000 cm^{-1} sind ebenfalls viele Schwingungsbanden nicht mehr detektierbar. Bedeutender ist jedoch der Bereich der C=C-Valenzschwingungsbanden [$\nu(\text{C=C})$], der in Abb. 67 vergrößert dargestellt ist. Die Wellenzahlen verschieben sich zum Teil deutlich (siehe Tab. 7), was ebenfalls auf eine Veränderung der Bindungssituation des Moleküls hinweist.

Tab. 7: Vergleich der Wellenzahlen in Benzoesäure und Magnesiumbenzoatfluorid

Substanz	Wellenzahlen [cm^{-1}]				
BzOH	1600	1583	1496	1454	1419
$\text{MgF}_{1,7}(\text{OBz})_{0,3}$	1602	1568	1494	1450	1423

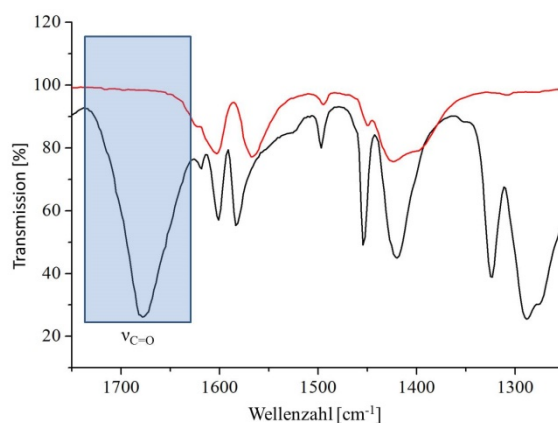


Abb. 67: IR-Spektren der Verbindungen Magnesiumbenzoatfluorid (rot) und Benzoesäure (schwarz) im Vergleich, vergrößert.

All diese IR-spektroskopischen Beobachtungen belegen eine kovalente Anbindung der Benzoesäure auf die Partikel. Um analytisch vollständige Ergebnisse zu erhalten, können mittels Elementaranalyse auch hier die Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Fluorid bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 8 dargestellt.

Tab. 8: Elementaranalyseergebnisse des Magnesiumbenzoatfluorids

Summenformel		Kohlenstoffgehalt [%]	Wasserstoffgehalt [%]	Fluorgehalt [%]
$\text{MgF}_{1,7}(\text{OBz})_{0,3}$	berechnet	27,14	1,63	34,75
	gemessen	19,84	2,76	39,9
$\text{MgF}_{1,7}(\text{OBz})_{0,2}(\text{OMe})_{0,1}$	berechnet	21,47	1,56	38,48
	gemessen	19,84	2,76	39,9

Aus den Werten kann geschlossen werden, dass die vorher spektroskopisch ermittelten Zusammenhänge korrekt sind. Es findet ein Austausch der Methoxidgruppen durch die Benzoesäure statt, der jedoch nicht vollständig verläuft und daher für die Partikel in der Summenformel $\text{MgF}_{1,7}(\text{OBz})_{0,2}(\text{OMe})_{0,1}$ resultiert.

Unter Betrachtung aller Ergebnisse der analytischen Untersuchungen kann somit eine kovalente Umsetzung der Benzoesäure mit den Magnesiumalkoxidfluorid-Partikeln beschrieben werden. Es kommt dabei nicht zur Reaktion aller Methoxidgruppen, wie MAS-NMR- (^1H - und ^{13}C -Signale der Methoxidgruppe noch vorhanden) und IR-

Spektroskopie (C-O-Valenzschwingungsbande der Methoxidgruppe bleibt erhalten) belegen. Der Großteil der möglichen Reaktionspunkte auf den Partikeln wird jedoch umgesetzt und die Partikel sind damit statistisch gesehen homogen modifiziert. Eine Verwendung in Kompositmaterialien ist somit prinzipiell möglich.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der modifizierten Nanopartikeln kann nach erfolgreicher Modifikation noch bestimmt werden. Bei der Verarbeitung der Partikel im Extruder sind diese hohen thermischen und mechanischen Belastungen ausgesetzt. Vor allem bei Polycarbonat und Polymethylmethacrylat liegt die Betriebstemperatur deutlich über 200 °C. Eine gute thermische Stabilität der Partikel sowie der Modifikatoren ist daher unverzichtbar. Die Untersuchungen dazu können mittels thermischer Analyse, vor allem TG und DTA, durchgeführt werden, wobei mit der massenspektrometrischen Analyse des Gasstromes Rückschlüsse auf das Verhalten der Partikel bei den verschiedenen Temperaturen möglich sind.

In Abb. 68 ist das Ergebnis der Messung des Magnesiumbenzoatfluorids dargestellt. Bis zu einer Temperatur von etwa 300 °C kann ein Gewichtsverlust in Höhe von 9,4 % detektiert werden, der unter Berücksichtigung der massenspektrometrischen Ergebnisse zumeist aus Methanol (Massenzahl 31) und Wasser (Massenzahl 18) besteht. Erst ab etwa 450 °C nimmt die Masse wieder deutlich unter Freisetzung von Wasser und Kohlenstoffdioxid (Massenzahl 44) ab, was auf eine Zersetzung des Benzoats schließen lässt. Dies lässt sich auch durch die Betrachtung der DTA-Kurve erkennen, in der in zwei Schritten bei 521 °C und 565 °C intensive exotherme Effekte zu erkennen sind. Eine thermische Stabilität der Partikel und der Modifikation bis 350 °C ist somit sichergestellt.

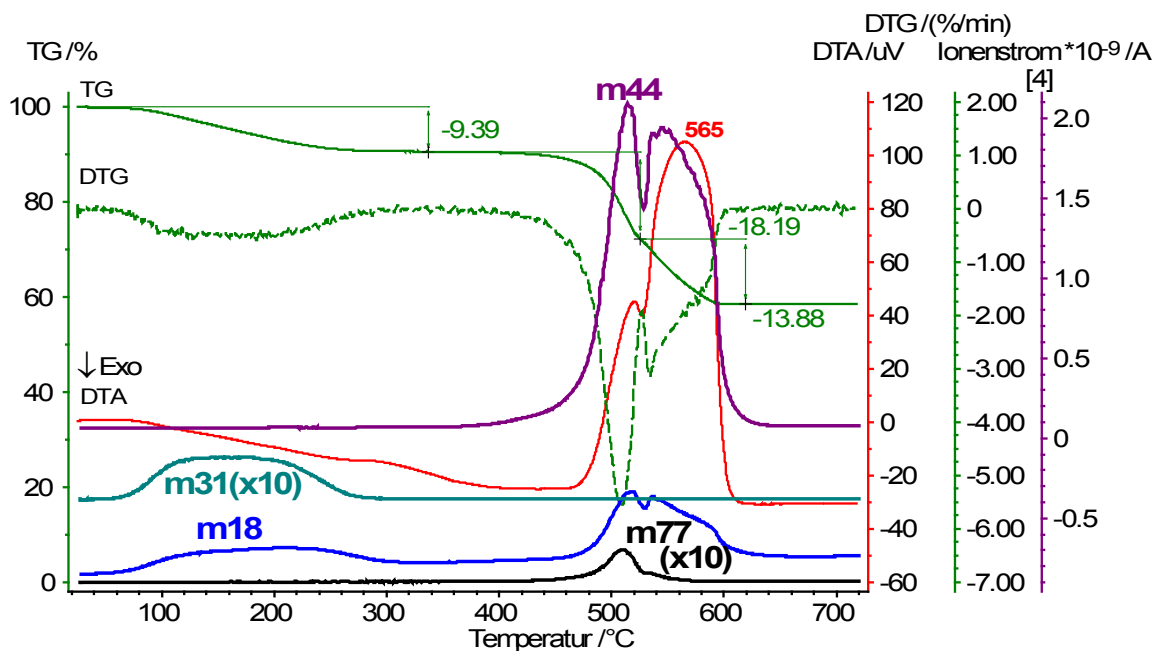


Abb. 68: Ergebnis der thermischen Analyse des Magnesiumbenzoatfluorids (die Ionenstromkurven sind zur besseren Lesbarkeit versetzt angeordnet).

Zusammenfassend kann somit die Bildung von modifizierten Magnesiumbenzoatfluorid-Nanopartikeln belegt werden. Sie sind zudem thermisch hinreichend stabil, dass sie in Kompositmaterialien Verwendung finden können.

3.6.2 Magnesiumfluoridterephthalat

Als zweite Variante der Modifikation besteht die Möglichkeit zur Umsetzung des Magnesiumalkoxidfluorid-Sols mit Terephthalsäure (H_2BDC). Dabei kommt es zu einer Trübung des Sols. Dies hat zunächst vor allem seine Ursache in der geringen Löslichkeit von Terephthalsäure in Methanol. Daraus folgt allerdings auch eine geringere Wahrscheinlichkeit für die Reaktion der Methoxidgruppen des Partikels mit den Säuregruppen der Terephthalsäure im Vergleich zu löslichen Säuren. Eine alternative Syntheseroute stellt hier die Mechanochemie dar. Dabei wird das unmodifizierte Magnesiumalkoxidfluorid-Sol zum Xerogel verarbeitet und anschließend mit Terephthalsäure in einer Planetenmühle umgesetzt. Die auf diese Weise unterschiedlich

erfolgte Modifikation der Partikel, sowohl mechanochemisch, als auch direkt im Sol, muss miteinander verglichen werden.

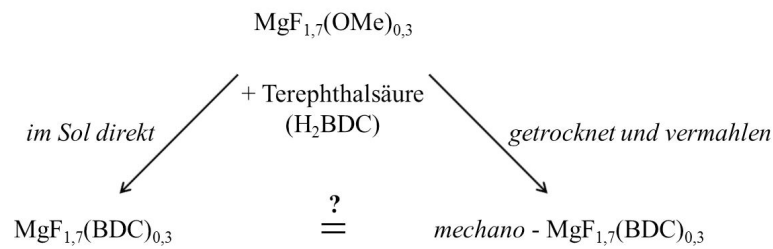


Abb. 69: Schematische Darstellung der verschiedenen Modifizierungsvarianten der Magnesiumalkoxidfluorid-Nanopartikel mit Terephthalsäure.

Bei der Betrachtung der IR-Spektren zeigen sich kaum Unterschiede zwischen der reinen Terephthalsäure und den unterschiedlich modifizierten Nanopartikeln, lediglich die Intensität der C-H-Valenzschwingungsbanden nimmt ab (Abb. 70 A). Deutlichere Unterschiede gibt es bei den Diffraktogrammen der beiden Xerogele (Abb. 70 B), die sich bereits durch ihre Textur (feinkörnig nach Mahlung, grobkörnig aus dem Sol) unterscheiden. Während bei der Mahlung die Reflexe der Terephthalsäure nahezu vollständig verschwinden, bleiben sie beim Xerogel aus dem Sol bestehen. Dies kann als erstes Indiz für eine erfolglose Modifikation der Partikel im Sol angesehen werden, da hier ein kristalliner Anteil der Terephthalsäure erhalten bleibt.

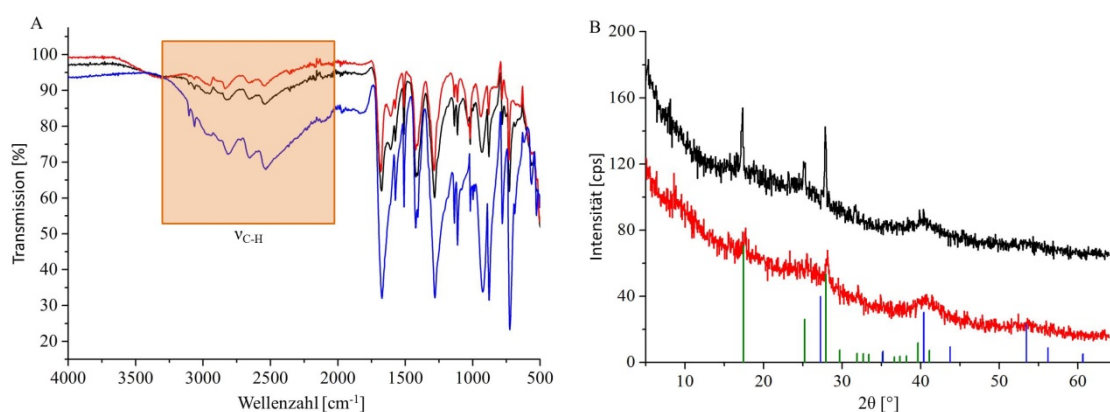


Abb. 70: A: IR-Spektren der Terephthalsäure (blau) im Vergleich zu den durch Mahlung (rot) und im Sol (schwarz) modifizierten Nanopartikeln. B: Diffraktogramme der durch Mahlung (rot) und im Sol (schwarz) modifizierten Nanopartikel im Vergleich zu den Referenzreflexen von MgF_2 (blau) und Terephthalsäure (grün).

Eine weitere Methode, die hier für Aufklärung sorgen kann, ist mit der ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie gegeben. Beim Vergleich der Spektren zeigt sich jedoch ebenfalls keine klare Tendenz der Verschiebung der Ring-Protonen. Lediglich die aciden Protonen der Terephthalsäure sind in Verbindung mit dem Magnesiumalkoxidfluorid in beiden Modifizierungsschritten nicht mehr zu sehen (Abb. 71 A). Mittels ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektroskopie der entsprechenden Verbindungen ergibt sich ebenfalls kein eindeutiges Bild (Abb. 71 B). Allerdings sind die Signale für die Methoxidgruppen für das Xerogel aus dem Sol deutlich intensiver als beim gemahlten Xerogel. Dies kann ebenfalls mit Vorsicht als Indiz für eine nicht erfolgte Reaktion angenommen werden. Da es sich beim ^{13}C um einen Kern mit geringer natürlicher Häufigkeit von etwa 1% handelt und zudem kein Standard zugesetzt ist, können jedoch keine belastbaren quantitativen Aussagen gemacht werden.

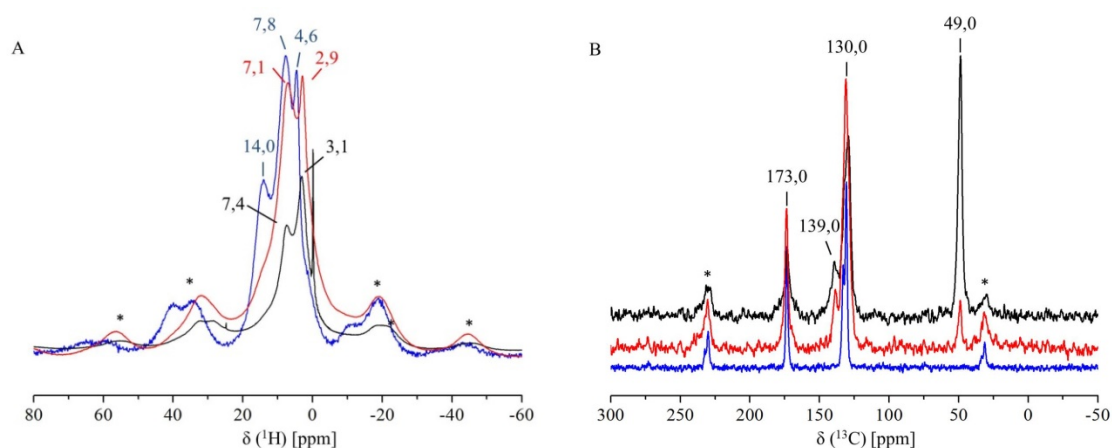


Abb. 71: A: ^1H -MAS-NMR-Spektren der Terephthalsäure (blau) im Vergleich zu den durch Mahlung (rot) und im Sol (schwarz) modifizierten Nanopartikeln. B: ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren der Terephthalsäure (blau) im Vergleich zu den durch Mahlung (rot) und im Sol (schwarz) modifizierten Nanopartikeln.

Insgesamt ist eine Modifikation der Partikel mit Terephthalsäure möglich, wobei die Herstellung mittels Mahlung tendenziell erfolgreicher erscheint. Eine definitive Aussage über die kovalente Reaktion der Säure mit den Partikeln kann auf Basis der hier vorliegenden analytischen Daten jedoch nicht getroffen werden. Die thermische Belastbarkeit sollte zudem ähnlich wie bei Benzoesäure sein, so dass auch diese Materialien für einen Einsatz in Kompositmaterialien infrage kommen.

3.6.3 Magnesiumfluoridtrifluoracetat

Beim Magnesiumfluoridtrifluoracetat gibt es bezüglich der röntgenographischen Untersuchung keine Unterschiede zum Magnesiumbenzoatfluorid, weswegen dieser Punkt hier nicht weiter beschrieben wird. In der MAS-NMR-Spektroskopie hingegen gibt es bereits einige Unterschiede, die in den folgenden Abbildungen diskutiert und dargestellt werden.

In Abb. 72 ist das ^{19}F -MAS-NMR-Spektrum des Magnesiumfluoridtrifluoracetats im Vergleich zum Magnesiumalkoxidfluorid gezeigt. Sehr interessant ist, dass es hier zu keiner Tieffeldverschiebung des Signals des Fluors im Magnesiumfluorid kommt. Stattdessen tritt eindeutig ein Festkörpersignal für die Fluoratome der CF_3 -Gruppe des Trifluoracetat-Rests auf. Aufgrund der Linienbreite kann zudem davon ausgegangen werden, dass die Trifluoracetatgruppe auf den Partikeln immobilisiert ist. Ob ein Austausch stattgefunden hat, können jedoch nur weitere Untersuchungen klären.

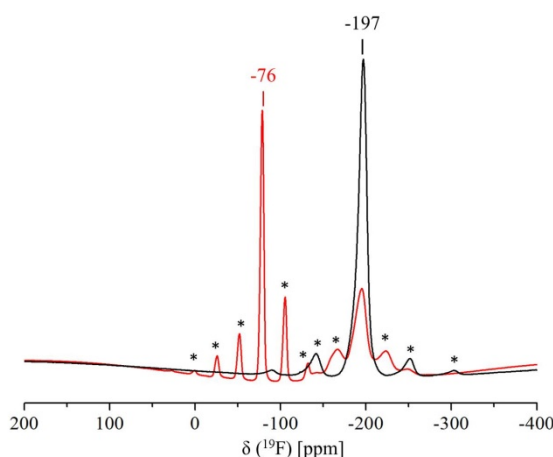


Abb. 72: ^{19}F -MAS-NMR-Spektrum des Magnesiumfluoridtrifluoracetats (rot) im Vergleich zum unmodifizierten Magnesiumalkoxidfluorid (schwarz) (*: Rotationsseitenbanden).

Eine Möglichkeit zu einer Einschätzung zu kommen, ist die Untersuchung mittels ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie. Das entsprechende Spektrum ist in Abb. 73 gezeigt. Dabei ist sehr deutlich zu erkennen, dass es zu keiner Änderung des Protonensignals kommt. Folglich sind auch nach der Modifikation mit TFA weiterhin Methoxidgruppen an den Partikeln vorhanden.

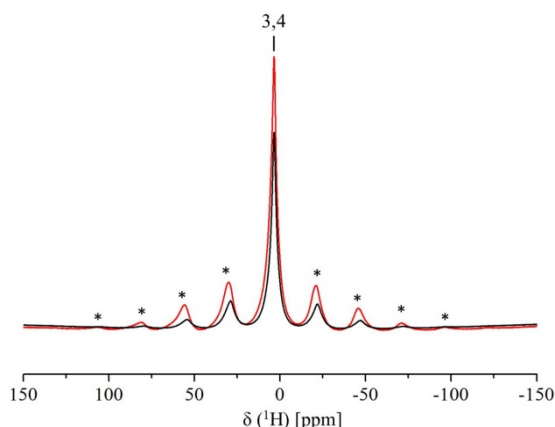


Abb. 73: ^1H -MAS-NMR-Spektrum des Magnesiumfluoridtrifluoracetats (rot) im Vergleich zum unmodifizierten Magnesiumalkoxidfluorid (schwarz) (*: Rotationsseitenbanden).

Ein ähnliches Bild zeigt die ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Untersuchung (Abb. 74). Neben einer leichten Tieffeldverschiebung der Methoxidgruppen um 2 ppm können zusätzlich noch die Kohlenstoffatome der CF_3 -Gruppe (116 ppm) und der Carbonylgruppe (164 ppm) detektiert werden. Die NMR-Untersuchungen weisen damit darauf hin, dass es zu einer teilweisen Reaktion der Methoxidgruppen gekommen ist, ähnlich wie beim vorher betrachteten Magnesiumbenzoatfluorid.

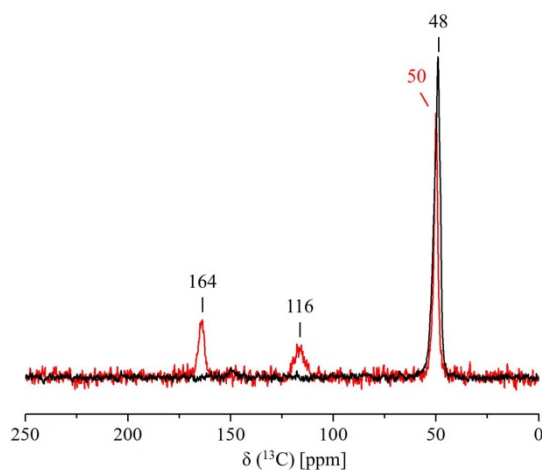


Abb. 74: ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum des Magnesiumfluoridtrifluoracetats (rot) im Vergleich zum unmodifizierten Magnesiumalkoxidfluorid (schwarz).

Unter Betrachtung der IR-Spektren lässt sich nun eine definierte Aussage bezüglich der Bindung treffen. In Abb. 75 sind die IR-Spektren der verschiedenen Reaktionspartner mit TFA gezeigt. Die Abbildung A zeigt sehr deutlich, dass durch Zugabe von TFA sowohl zusätzliche Signale auftreten, als auch das bereits bestehende Signal bei 1064 cm^{-1} eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen (1022 cm^{-1}) erfährt. Dies kann durch die Schwingungsänderung der C-O-Valenzschwingung [$\nu(\text{C-O})$] der Methoxidgruppe ein eindeutiger Hinweis auf die kovalente Bindung der TFA sein. Die anderen Schwingungsbanden können einer O-H-Valenzschwingung [$\nu(\text{O-H})$] (um 3500 cm^{-1}) von adsorbiertem Wasser oder noch freier TFA, der Carbonyl-Valenzschwingung [$\nu(\text{C=O})$] der TFA (1681 cm^{-1}) sowie deren C-O-Valenzschwingung [$\nu(\text{C-O})$] (1203 cm^{-1} und 1152 cm^{-1}) und C-F- bzw. C-C-Valenzschwingungen (unter 1000 cm^{-1}) zugeordnet werden.

Noch deutlicher wird das Ergebnis durch Betrachtung der IR-Spektren der modifizierten Nanopartikel im Vergleich zu reiner TFA (Abb. 75 B). Sowohl der Bereich der O-H-Valenzschwingungsbanden [$\nu(\text{O-H})$] um 3000 cm^{-1} als auch die Carbonyl-Valenzschwingungsbande [$\nu(\text{C=O})$] bei 1774 cm^{-1} sind im Vergleich zum Nanopartikel (um 3500 cm^{-1} bzw. 1681 cm^{-1}) zu anderen Wellenzahlen verschoben. Die C-O-Valenzschwingungsbande [$\nu(\text{C-O})$] bleibt von der Lage her nahezu unverändert, allerdings vergrößert sich der Abstand der Banden zueinander im Partikel. Zudem kommt es auch im Fingerprintbereich zu Verschiebungen. Solch weitreichende Änderungen sind deutlich als Hinweis auf eine erfolgreiche Reaktion der Nanopartikel mit der TFA zu werten.

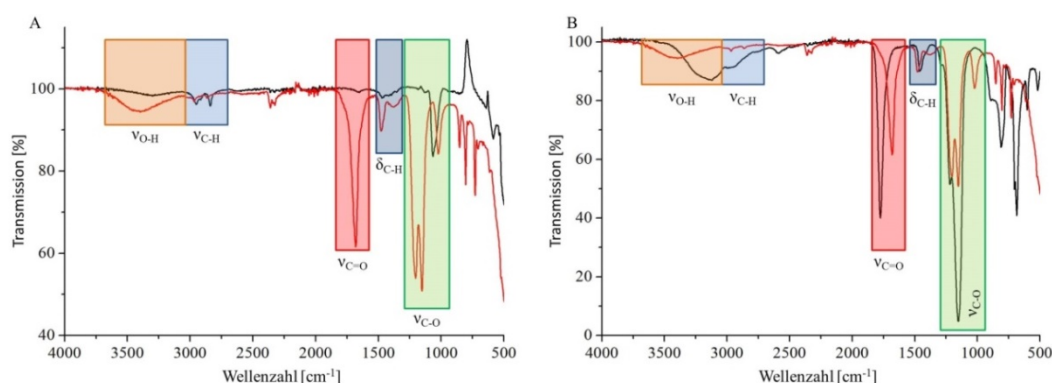


Abb. 75: A: IR-Spektren von Magnesiumalkoxidfluorid (schwarz) und Magnesiumfluoridtrifluoracetat (rot) im Vergleich. B: IR-Spektren von Magnesiumfluoridtrifluoracetat (rot) und Trifluoressigsäure (schwarz) im Vergleich.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse der Elementaranalyse kann versucht werden die Umsetzung mittels TFA auch von der Größenordnung her abzuschätzen. Leider sind die hierbei erhaltenen Fluoridwerte mit Vorsicht zu bewerten, da der für die Überführung in lösliches Fluorid notwendige Soda-Pottasche-Aufschluss organisch gebundenes Fluor leider nicht vollständig freisetzt. Der Grad der Freisetzung kann leider nicht quantitativ bestimmt werden. Somit muss vor allem aus den Kohlenstoff- und Wasserstoffwerten eine Summenformel generiert werden. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tab. 9 gezeigt.

Tab. 9: Elementaranalyseergebnisse des Magnesiumfluoridtrifluoracetats

Summenformel		Kohlenstoffgehalt [%]	Wasserstoffgehalt [%]	Fluorgehalt [%]
$\text{MgF}_{1,7}(\text{OTFA})_{0,3}$	berechnet	7,96	0	54,58
	gemessen	9,1	1,64	44
$\text{MgF}_{1,7}(\text{OTFA})_{0,1}(\text{OMe})_{0,2}$	berechnet	6,48	0,82	51,27
	gemessen	9,1	1,64	44

Die immer noch deutlich abweichenden Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff legen, neben den falschen Fluoridwerten, auch noch die Adsorption von Methanol an den Partikeln nahe. Da aus den anderen analytischen Verfahren (NMR und IR) jedoch eine kovalente Anbindung der TFA an die Partikel deutlich hervorgeht, ist eine ausschließliche Adsorption der TFA sehr unwahrscheinlich. Eine definierte Zusammensetzung wie beim Magnesiumbenzoatfluorid kann allerdings für dieses System nicht beschrieben werden.

Genau wie beim Magnesiumbenzoatfluorid ist auch für das Magnesiumfluoridtrifluoracetat thermische Beständigkeit für den Einsatz im Extruder unverzichtbar. Bei der thermischen Analyse kann das in Abb. 76 gezeigte Ergebnis erhalten werden. Auch hier kommt es zunächst zu einem Masseverlust von gut 10% bis etwa 150 °C, zumeist Wasser (Massenzahl 18). Allerdings fehlt hier das beim Magnesiumbenzoatfluorid existierende Plateau, denn die Zersetzung des Modifikators schließt nahezu nahtlos an die Entfernung der adsorbierten Moleküle an. Eine thermische Stabilität der modifizierten Partikel oberhalb 100 °C kann nicht garantiert werden. Da die Verarbeitung der Fluorpolymere, für die das Magnesiumfluoridtrifluoracetat eingesetzt werden soll, bei etwa 140 °C bis 180 °C stattfindet, ist mit Zersetzungsprodukten und farblichen Beeinträchtigungen der resultierenden Kompositmaterialien zu rechnen. Eine

Optimierung hinsichtlich besserer thermischer Stabilität könnte daher wichtiger Bestandteil einer weiterführenden Arbeit sein.

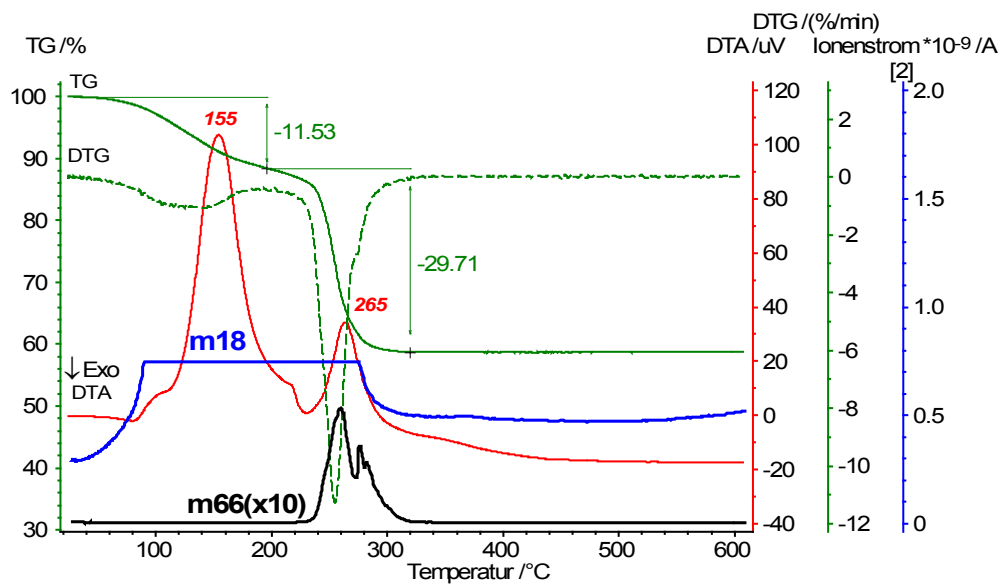


Abb. 76: Ergebnis der thermischen Analyse des Magnesiumfluoridtrifluoracetats. Das Sensorelement für die Massenzahl 18 hatte eine Fehlfunktion, aber die grundsätzliche Aussage wird dennoch deutlich.

3.7 Zirkoniumalkoxidfluorid und dessen Modifikation

Ähnliche Untersuchungen, wie im vorherigen Kapitel zu modifizierten Magnesiumalkoxidfluoriden durchgeführt wurden, sind natürlich auch für die modifizierten Zirkoniumalkoxidfluoride notwendig. Aufgrund der röntgenographischen Amorphizität der Zirkoniumalkoxidfluoride können über dieses Analyseverfahren jedoch keine Informationen erhalten werden. Über die Synthese und die Beschaffenheit des Zirkoniumalkoxidfluorids sind bereits in Kapitel 3.3 Untersuchungen dargelegt worden.

Bei der Umsetzung von Zirkoniumalkoxidfluorid mit Säuren kommt es in den untersuchten Fällen (PFOA und BzOH als Modifikatoren) zu einer Fällungsreaktion der vorher kolloidal suspendierten Partikel. Der Rückstand kann getrocknet und anschließend mittels MAS-NMR- und IR-Spektroskopie untersucht werden.

Die IR-Spektren sind deutlich komplexer als im Magnesiumalkoxidfluorid-System. Wie schon in Kapitel 3.3 beschrieben, handelt es sich beim Zirkoniumalkoxidfluorid nicht um einen reinen Stoff, denn mittels NMR- und IR-Spektroskopie konnten neben Methoxidgruppen auch Reste von *n*-Propoxidgruppen nachgewiesen werden. Im IR-Spektrum des Zirkoniumbenzoatfluorids im Vergleich zum Zirkoniumalkoxidfluorid ist dies weiterhin zu beobachten (Abb. 77). Bei 1027 cm^{-1} ist die C-O-Valenzschwingungsbande [$\nu(\text{C-O})$] der Methoxidgruppe immer noch zu erkennen, allerdings mit verringerter Intensität.

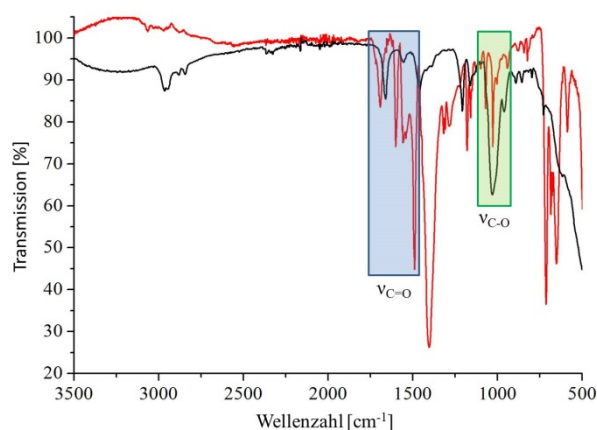


Abb. 77: IR-Spektren der Verbindungen Zirkoniumbenzoatfluorid (rot) und Zirkoniumalkoxidfluorid (schwarz) im Vergleich.

Im Verlauf der Synthese des Zirkoniumalkoxidfluorid-Sols ist die Verwendung von 5 mol% TFA und Yttriumacetat von essentieller Bedeutung. Wie in Kapitel 3.3 bereits beschrieben, sind die Carbonyl-Valenzschwingungsbanden [$\nu(\text{C}=\text{O})$] bei 1660 cm^{-1} und 1458 cm^{-1} den beiden Säuren zuzuordnen. Nach der Umsetzung mit Benzoesäure kommt es zu einer Verschiebung der Carbonyl-Valenzschwingungsbande zu höheren Wellenzahlen (1691 cm^{-1}), die sogar etwas höher als der Wert von reiner Benzoesäure (1678 cm^{-1}) liegt.

Während die Ringdeformationsschwingungsbanden [$\delta(\text{C}=\text{C})$] reiner Benzoesäure bei 704 cm^{-1} und 682 cm^{-1} nur eine geringe Veränderung erfahren (712 cm^{-1} bzw. 677 cm^{-1}), kommt es aufgrund der Anbindung der Benzoesäure in den $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungsbanden [$\nu(\text{C}=\text{C})$] des aromatischen Systems im Bereich zwischen 1000 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} (siehe Abb. 78) zu Verschiebungen, Linienverbreiterungen und Intensitätsveränderungen. Deutlich sichtbar verbleiben lediglich die Schwingungsbanden bei 1403 cm^{-1} und 1489 cm^{-1} . Die im Bereich 2500 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} in reiner Benzoesäure detektierten O-H-Valenzschwingungsbanden [$\nu(\text{O-H})$] verschwinden in Analogie zu den Beobachtungen beim Magnesiumbenzoatfluorid-System vollständig. Eine Reaktion der Benzoesäure mit den Partikeln kann daher festgestellt werden.

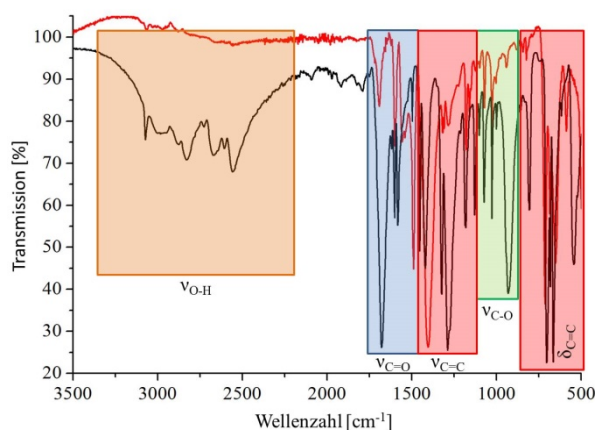


Abb. 78: IR-Spektren der Verbindungen Zirkoniumbenzoatfluorid (rot) und Benzoesäure (schwarz) im Vergleich.

Wie im Magnesiumbenzoatfluorid-System bereits beschrieben, können mittels ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Experimenten Informationen über die Kohlenstoffumgebung der Partikel erhalten werden (Abb. 79).

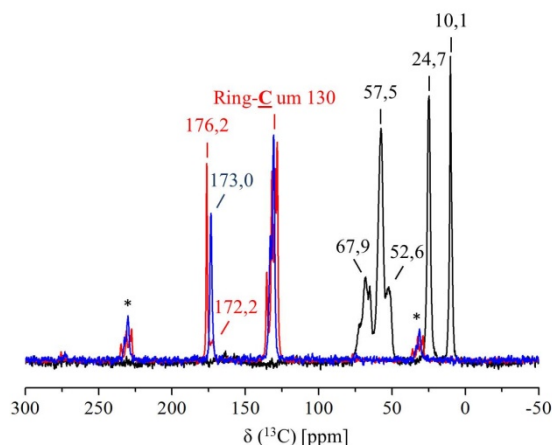


Abb. 79: ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum des Zirkoniumbenzoatfluorid (rot) im Vergleich zum unmodifizierten Zirkoniumalkoxidfluorid (schwarz) und reiner Benzoesäure (blau) (*: Rotationsseitenbanden).

Die Signale zeigen für den Carbonyl-Kohlenstoff der Benzoesäure nur eine geringfügige Änderung der chemischen Verschiebung hin zum Tieffeld (173,0 ppm zu 176,2 ppm), wobei bei 172,2 ppm ein Restsignal der freien Benzoesäure verbleibt. Die Kohlenstoffatome des Phenylrings der Benzoesäure verändern die Verschiebung ebenso nicht stark, spalten jedoch in zusätzliche Signale auf. Ein bedeutender Unterschied zu den Messungen im Magnesiumalkoxidfluorid-System ist das vollständige Verschwinden der Signale der Alkoxidgruppen im Hochfeld des Spektrums (10 ppm bis 67 ppm). Offensichtlich ist die Umsetzung von Benzoesäure mit dem Zirkoniumalkoxidfluorid-Sol vollständig. Die Geschwindigkeit der auftretenden Präzipitation ist dabei offenbar ausreichend langsam, dass es zu einer vollständigen Umsetzung der Alkoxidgruppen mit Benzoesäure kommen kann.

3.8 Titanalkoxidfluorid und dessen Modifikation

Auch die modifizierten Titanalkoxidfluoride können mittels der bereits breit angewendeten Methoden untersucht werden. Das Ergebnis der SAXS-Messungen ist ähnlich wie für die unmodifizierten Partikel (Abb. 80). Allerdings sind die Resultate kritisch zu betrachten, wie in Kapitel 3.2 bereits erläutert. Eine Aussage zu Größe und Form der modifizierten Partikel ist somit nicht möglich.

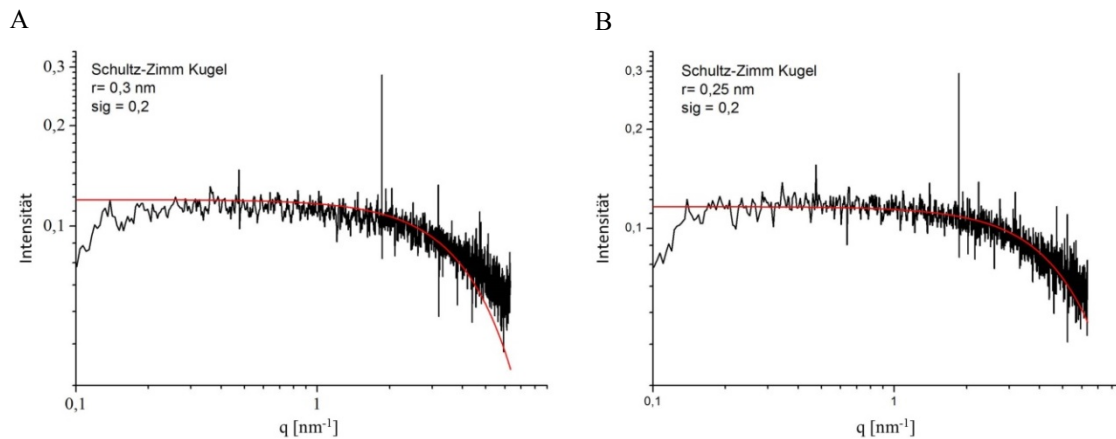


Abb. 80: Ergebnisse der SAXS-Messungen der Titanalkoxidfluoridpartikel. In der Kleinwinkelstreuung gibt es keine Unterschiede zwischen den Partikeln vor (A) und nach der Modifizierung mit Itaconsäure (B).

Im ^1H -MAS-NMR-Spektrum (Abb. 81 A) ist interessanterweise keine Verschiebung der bereits im Titanalkoxidfluorid vorhandenen Signale zu erkennen. Lediglich die Intensität der Signale ändert sich, aber Signale, die zweifelsfrei der Itaconsäure zuzuordnen sind, können nicht bestimmt werden. Beim ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 81 B) hingegen verschwindet das bisher dem *n*-Propoxid zugeordnete Signal bei 62,6 ppm. Allerdings können auch hier keine typischen Signale für die Itaconsäure detektiert werden.

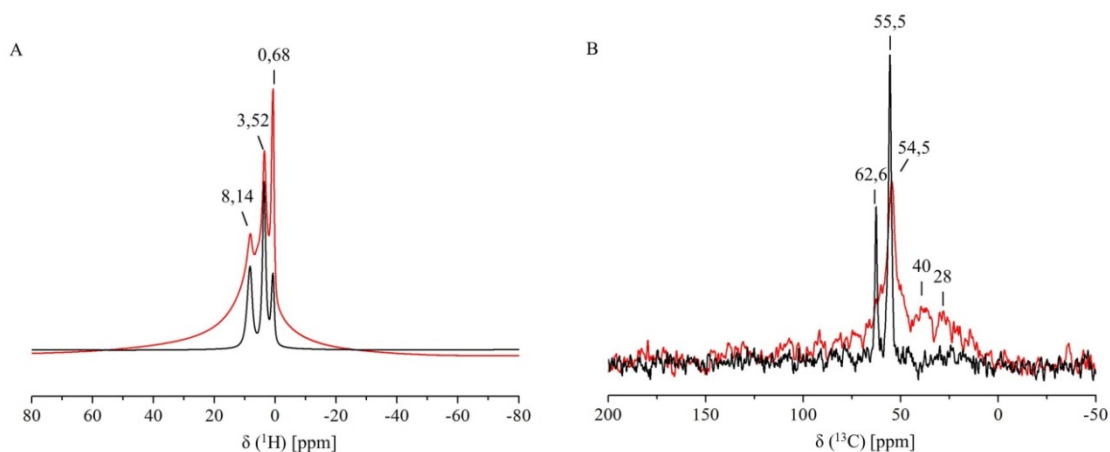


Abb. 81: ^1H -MAS-NMR-Spektrum (A) und ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum (B) des modifizierten Titanalkoxidfluorids (rot) im Vergleich zum unmodifizierten Titanalkoxidfluorid (schwarz).

Mittels IR-Spektroskopie sollte ein Nachweis der Itaconsäure möglich sein. Allerdings finden sich auch hier kaum Unterschiede zwischen modifiziertem und unmodifiziertem Titanalkoxidfluorid (Abb. 82). Die Intensität der breiten O-H-Valenzschwingungsbande [$\nu(\text{O-H})$] zwischen 3000 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} nimmt zwar geringfügig ab, der Verlauf verbleibt jedoch nahezu unverändert. Im Bereich der C=C-Valenzschwingungen [$\nu(\text{C=C})$] sind allerdings mehrere Banden (1458 cm^{-1} , 1355 cm^{-1} und 1240 cm^{-1}) zu erkennen, die einen ersten Hinweis auf die Existenz der Itaconsäure im Feststoff geben. Bedeutender ist die breite Schwingungsbande mit zwei Maxima bei 1629 cm^{-1} und 1660 cm^{-1} , die den Carbonyl-Valenzschwingungen [$\nu(\text{C=O})$] der Säuregruppen der Itaconsäure zugeordnet werden kann. Somit ermöglicht die IR-Spektroskopie einen Beleg für die Bindung der Itaconsäure auf den Partikeln.

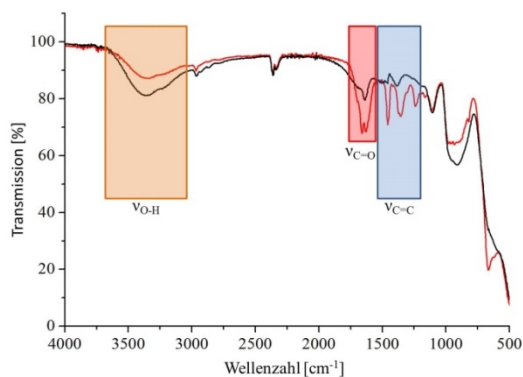


Abb. 82: IR-Spektrum des modifizierten Titanalkoxidfluorids (rot) im Vergleich zum unmodifizierten Titanalkoxidfluorid (schwarz).

Insgesamt ist die Bestimmung der analytischen Daten (wie auch schon im unmodifizierten System) im modifizierten Titanalkoxidfluorid-System mit großen Fehlern behaftet. Die Entfernung des Lösungsmittels aus der Reaktionsmischung ist sehr schwierig und kann nicht mit letzter Sicherheit garantiert werden. Neben Hochvakuumtrocknung kann auch eine mehrfache Gefriertrocknung nicht alle Rückstände restlos beseitigen. Eine elementaranalytische Untersuchung ergibt daher falsche Werte, die wahrscheinlich zum Teil sogar auf Fluorwasserstoff zurückzuführen ist, der sich in Folge von Hydrolyse mit Luftfeuchtigkeit gebildet hat, da z.B. die analytische Apparatur für die IR-Spektroskopie auch Spuren von Zerstörung auf dem Reflexionskristall anzeigt. Auf eine elementaranalytische Aussage wird daher hier verzichtet.

3.9 Kompositmaterialien

Nachdem nun zunächst die Synthese der Nanopartikel und ihre Modifikation in den vorhergehenden Kapiteln ausführlich beschrieben wurden, richtet sich die nachfolgende Betrachtung auf die Kompositmaterialien, die das Ziel dieser Arbeit darstellen. Die neuen Kompositmaterialien sollen sich in den optischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften deutlich von den reinen Polymeren unterscheiden. Am deutlichsten kann dies durch Betrachtung der Glasübergangstemperatur und des E-Moduls in Zugversuchen gezeigt werden. Vor allem die Erhöhung des E-Modul ist für Fluorpolymere wichtig, da es sich bei diesen Materialien zumeist um weiche Werkstoffe handelt. Die in Kompositmaterialien bisher verwendeten oxidischen Füllstoffe sind jedoch für die guten optischen Eigenschaften der Fluorpolymere problematisch. Dieser Schwierigkeit kann durch den Einsatz der Metallfluoride, vor allem des Magnesiumfluorids mit seinem geringen Brechungsindex und der hohen IR- und UV/VIS-Transparenz, begegnet werden. Somit ist die Herstellung von Kombinationen der hergestellten Magnesiumfluorid-Nanopartikel mit den Fluorpolymeren nun Hauptbestandteil der Diskussion. Die breite Einsatzfähigkeit der synthetisierten Metallfluorid-Nanopartikel soll anhand einiger ausgewählter Beispiele verdeutlicht werden.

3.9.1 Nanopartikel und Polymer-Systeme

Beim Einsatz von Nanopartikeln in Polymeren besteht das größte Interesse an möglichst einfachen und für großindustrielle Zwecke verwendbaren Kompositsystemen. Dabei stehen vor allem polymere Werkstoffe im Fokus, deren jährliche Produktionsvolumina im Bereich von Kilotonnen oder höher liegen. Alternativ sind auch Hochleistungskunststoffe mit breitem Anwendungsspektrum interessant. Für diese Arbeit wurden Testmaterialien von drei verschiedenen, namhaften Anbietern zur Verfügung gestellt: Bayer® MaterialScience überließ verschiedene Proben von Polycarbonat (ungefärbt, gefärbt, unterschiedliche Viskosität und glasfaserverstärkt) zur Testung, Evonik® steuerte Polymethylmethacrylat unterschiedlicher Viskositäten bei und Dyneon® 3M Company ermöglichte mit verschiedenen Fluorpolymeren (FEP, THV, ETFE) die Arbeit mit diesen speziellen und hochinteressanten Werkstoffen.

3.9.1.1 Vorversuche

Um die Metallfluorid-Nanopartikel mit den Polymeren kompatibel zu machen, ist deren Modifizierung unabdingbar. Deshalb wurden zunächst verschiedene Vorversuche durchgeführt. Das Polymergranulat kann bei Temperaturen, die für das jeweilige Material typisch sind, aufgeschmolzen und damit ein homogener Volumenkörper erhalten werden (Abb. 83, links). Allerdings ist eine homogene Verteilung der lösungsmittelfreien Nanopartikel in den Polymerwerkstoffen durch einfaches Aufschmelzen und anschließendes Verrühren nicht möglich. Entsprechende Versuche zeigen das in Abb. 83, rechts dargestellte Verhalten exemplarisch am Polycarbonat. Auch die Zugabe der Nanopartikel im Sol oder das Lösen des Granulats verbessern das Ergebnis nicht, sondern führen lediglich zu geschäumten Polymeren. Die eingesetzten Lösungsmittel werden zudem durch die vergleichsweise hohen Temperaturen teilweise zersetzt, was zu einer intensiven Braunfärbung der Volumenkörper führt. Eine homogene Verteilung der Nanopartikel im Polymer ist auf diesem einfachen Weg nicht möglich.

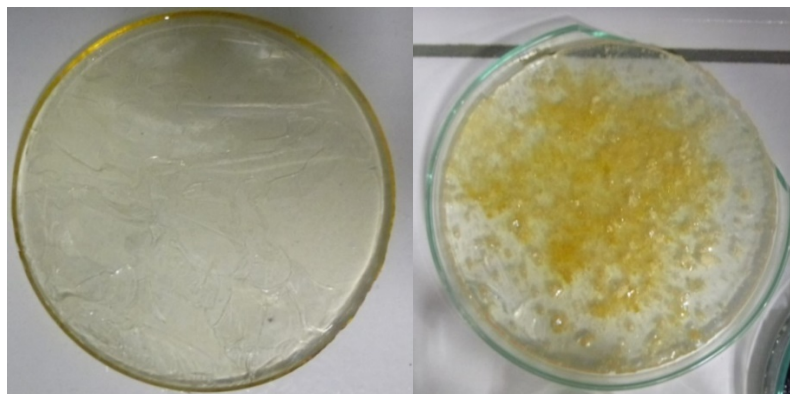


Abb. 83: Links: Fotografie eines Polycarbonat-Polymergranulats, aufgeschmolzen und erstarrt. Rechts: Fotografie eines Polycarbonat-Polymergranulats mit Nanopartikeln versetzt, aufgeschmolzen und erstarrt.

Bei löslichen Polymeren ist eine direkte Synthese der Nanopartikel im gelösten Polymer auch immer in Betracht zu ziehen. Eine Entfernung des Lösungsmittels vor der Weiterverarbeitung ist jedoch zwingend notwendig. Das Polymergranulat THV221 GZ von Dyneon® ist in Ethern, Estern und Ketonen löslich und damit für diese Versuche einsetzbar.

Das Auflösen des Granulats ist in allen untersuchten Lösungsmitteln (THF, Ethylacetat, Aceton) erfolgreich. Unter Verwendung von Magnesiumacetat als Präkursor kann zumindest im Fall von Ethylacetat nach der vollständigen Fluorierung mit zwei Äquivalenten Fluorwasserstoff auch eine klare Dispersion von Magnesiumfluorid-Nanopartikeln im gelösten Polymer erhalten werden. Eine ^{19}F -NMR-spektroskopische Aufklärung ist aufgrund des hohen Fluorgehalts des Polymers nicht einfach. Dennoch kann durch entsprechende Modifikation der Messbedingungen und detaillierte Betrachtung das in Abb. 84 gezeigte Messergebnis erhalten werden. Hierbei sind deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Versuchen zu erkennen. Das Signal um -154 ppm ist dem Tetrafluoroborat-Anion ($[\text{BF}_4]^-$) aus dem Borosilikatglas des verwendeten Rundkolbens zuzuordnen. Bedeutender ist jedoch das Signal bei -189 ppm, welche für Fluorpositionen in einer nicht vollständig fluorierten Magnesiumfluoridspezies stehen.

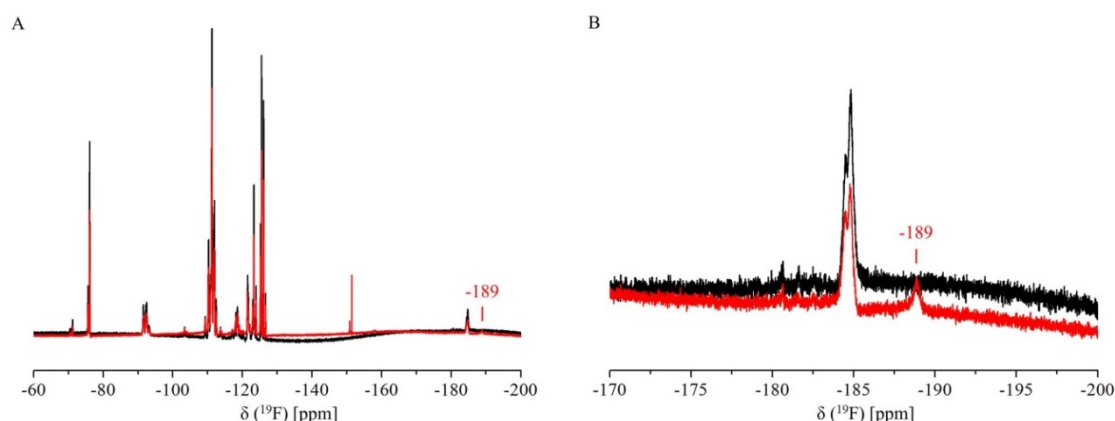


Abb. 84: A: ^{19}F -Flüssig-NMR-Spektrum des in Ethylacetat gelösten Fluorpolymers THV221 GZ (schwarz) im Vergleich zum in Ethylacetat gelösten Fluorpolymer mit Magnesiumfluorid (rot). B: Vergrößerung der ^{19}F -Flüssig-NMR-Spektren zur Sichtbarmachung des Signals für Magnesiumfluorid.

Zur Unterstützung der Erkenntnisse aus den beobachteten NMR-Signalen kann mittels EDX die Elementzusammensetzung des fertigen Kompositmaterials bestimmt werden. Dazu wird das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer entfernt. Überraschenderweise sind hier feine Gewebe das Resultat, wie sie in Abb. 85 gezeigt sind.



Abb. 85: Links: Fotografie des Fluorpolymers THV221 GZ mit Magnesiumfluorid-Nanopartikeln nach Entfernung von Ethylacetat. Rechts: REM-Aufnahme eines Fadens aus dem THV221 GZ mit Magnesiumfluorid.

Die entsprechende EDX-Untersuchung zeigt die in Abb. 86 gezeigten Resultate. Neben den bereits erwarteten Signalen für Kohlenstoff (C) und Fluor (F) ist auch sehr deutlich Magnesium (Mg) zu erkennen. Dieses verteilt sich statistisch über die gesamte Probe und belegt somit eine homogene Verteilung.

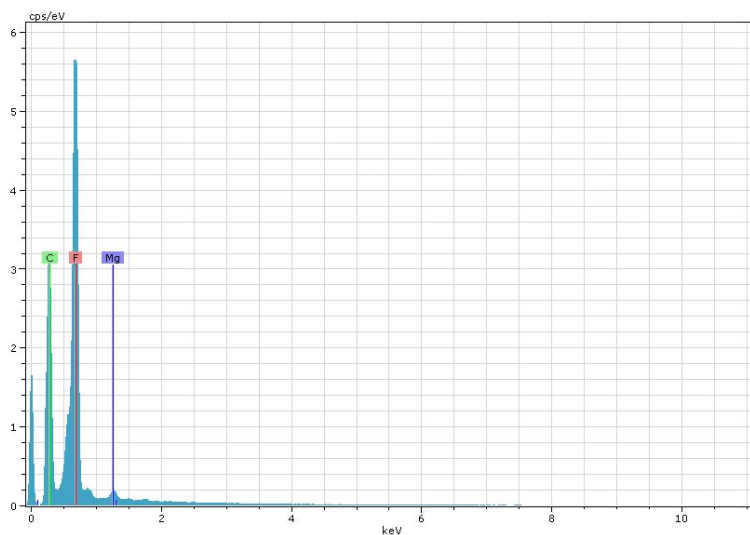


Abb. 86: EDX-Ergebnis der Untersuchung des mit Magnesiumfluorid versetzten THV221 GZ-Fadens.

Obwohl mit der oben beschriebenen Direktsynthese Kompositmaterialien mit einem Anteil an vollständig fluoriertem Magnesiumfluorid in Höhe von knapp 10 Gew.% dargestellt werden können, ist das Problem der fehlenden Transparenz dabei nicht gelöst. Die Fäden sind weiß und bei Betrachtung der Folienbereiche im Kolben sind deutlich einzelne weiße Partikelagglomerate im Polymergewebe zu erkennen. Es bedarf also zur gleichmäßigen Verteilung der Nanopartikel noch weiterer Schritte, bevor transparente Kompositmaterialien erhalten werden können. Hier setzt die in Kapitel 3.6 thematisierte Modifikation der Magnesiumalkoxidfluoride an.

3.9.1.2 Orientierung an großtechnischen Verarbeitungsmethoden

In der polymerverarbeitenden Industrie ist das Strangpressen oder Extrudieren ein gängiges Verfahren (vgl. Kapitel 2.6.1). Dabei wird das Polymerpulver oder –granulat in einem beheizbaren Stahlzylinder geschmolzen und mittels einer Vortriebsschraube (Schnecke) zu einem Strang gepresst. Dieser Strang kann entweder abgekühlt, wieder granuliert und dann weiterverarbeitet oder mit einer angeschlossenen Spritzgussmaschine in die gewünschte Form gebracht werden. Dieses Verfahren kann auch zum Vermischen verschiedener Polymere oder Zusätze, das Compoundieren, verwendet werden. Es sollte sich also auch zur homogenen Verteilung der Nanopartikel in den Polymeren eignen, sofern die Partikeloberfläche kompatibel zum Polymersystem ist. Zudem ist auf möglichst geringe Lösungsmittelmengen zu achten, da ein kontrolliertes Entweichen der gasförmigen Rückstände aus der geschlossenen Apparatur häufig nicht möglich ist. Die Verwendung von Solen ist daher ausgeschlossen. Somit liegt der Fokus zunächst auf der Herstellung von im Polymer wieder homogen verteilbaren Nanopartikeln. Die in Kapitel 3.6 gezeigten Modifikationen der Nanopartikel sollten für das Erfüllen dieser Anforderungen hilfreich sein.

Die auch industriell relevantesten Ergebnisse sollten mit dem Magnesiumalkoxidfluorid zu erhalten sein. Magnesiumfluorid hat einen sehr geringen Brechungsindex bei guter mechanischer Beständigkeit. Daher ist für die Arbeiten im Polymersystem hauptsächlich an der Modifikation und Optimierung der Verwendung von Magnesiumalkoxidfluorid gearbeitet worden. Vielversprechend erscheint in diesem Bereich vor allem die bereits

eingangs hervorgehobene Herstellung mechanisch stabiler Fluorpolymere. Eine oberflächliche Modifikation der Magnesiumfluorid-Nanopartikel ist hier auch am einfachsten zu realisieren, da bereits Erfahrungen mit perfluorierten organischen Säuren und deren Kompatibilität mit Magnesiumfluorid-Nanopartikeln existieren. Zudem besteht die Oberfläche der Partikel bereits zu einem großen Anteil aus Fluor, so dass vor allem die Herstellung von Kompositmaterialien mit Fluorpolymeren relativ leicht möglich sein sollte.

3.9.1.3 THV-Kompositmaterial

Zur Untersuchung der optimalen Modifikation sind drei verschiedene Modifikatoren in zwei verschiedenen Stöchiometrien getestet worden. Dies soll auch die in Kapitel 2.4 beschriebene theoretische Berechnung der Oberflächenbedeckung experimentell stützen. Neben der bereits bekannten und in Kapitel 3.6.3 detailliert beschriebenen Modifikation mit TFA kommen zudem die Modifikatoren PFBA und PFOA zum Einsatz. Hier wird der Einfluss der perfluorierten Kettenlänge auf die Mischbarkeit untersucht. Diese drei Modifikatoren werden jeweils in den Stöchiometrien $\text{MgF}_{1,7}(\text{OR})_{0,3}$ und $\text{MgF}_{1,9}(\text{OR})_{0,1}$ betrachtet.

Die Verwendung von PFBA oder PFOA im Vergleich zur TFA ergibt keine offensichtlichen Vorteile. Am einfachsten ist dies während der Extrusion bei der Beobachtung des Drehmoments im Vergleich zur Anzahl der Umdrehungen zu erkennen. Dies ist ein Maß für die Leistungsfähigkeit und dadurch für die Geschwindigkeit der Extrusion. Bei Verwendung gleicher Mengen und gleicher Stöchiometrien existieren nur geringfügige Unterschiede im Drehmoment. Eine Verbesserung der Verarbeitbarkeit ist hier nicht zu beobachten. Ändert man hingegen die Stöchiometrie, ist ein sehr deutlicher Unterschied im Drehmoment zu erkennen. Eine grafische Darstellung der Veränderung des Drehmoments bei unterschiedlicher Stöchiometrie ist in Abb. 87 gezeigt.

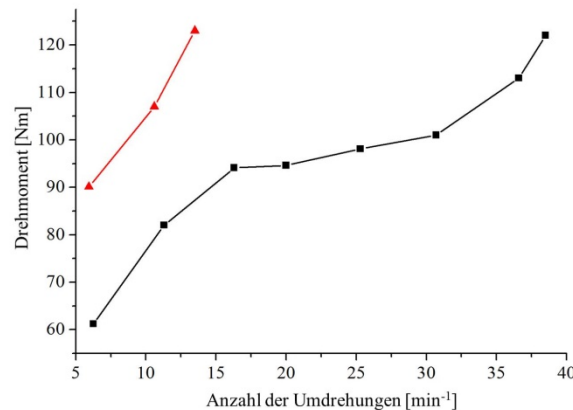


Abb. 87: Veränderung des Drehmoments mit steigender Anzahl der Umdrehungen bei der Stöchiometrie $\text{MgF}_{1,7}(\text{OTFA})_{0,3}$ (schwarz) im Vergleich zur Stöchiometrie $\text{MgF}_{1,9}(\text{OTFA})_{0,1}$ (rot).

Das maximale Drehmoment des verwendeten Extruders liegt bei 130 Nm, bei Überschreitung dieses Wertes wird die Einheit sofort gestoppt. Diese Werte werden für die Stöchiometrie mit dem geringeren Säureanteil bereits bei 13,5 Umdrehungen pro Minute und damit deutlich früher als beim höheren Säureanteil mit 38,5 Umdrehungen pro Minute erreicht. Die Extrusion kann daher mit einem geringfügig erhöhten Säureanteil etwa dreimal so schnell durchgeführt werden. Alle weiteren Extrusionsversuche werden daher mit der Stöchiometrie mit höherem Säureanteil durchgeführt. Die Verwendung der längeren perfluorierten Säuren PFBA und PFOA als Modifikatoren hat in diesem Bereich keinen positiven Einfluss. Ihr Einsatz wird daher, auch aufgrund von negativen Umwelteinflüssen, nicht weiter untersucht.

Im Rahmen der Arbeiten sind zwei verschiedene Trocknungsmethoden untersucht und für die Verwendung bei der Extrusion getestet worden. Zunächst wurde das Sol mittels Rotationsverdampfer bei 40 °C und 35 mbar bis zu einem groben Granulat getrocknet. Die Verwendung dieses Nanopartikel-Granulats bedingt jedoch das Problem, dass mittels Extrusion ein stark geschäumtes Kompositmaterial-Granulat erhalten wird. Nach einer zweiten Extrusion ist das Material allerdings hinreichend blasenfrei und kann zu transparenten Folien gepresst werden. Ein Wiederaufschmelzen ergibt also keine Probleme, was für die weitere Verarbeitung sehr wichtig ist, da dadurch auch der Einsatz im Spritzgussverfahren möglich ist.

Ein anderes Verfahren zur Trocknung ist die Verwendung eines Sprühtrockners. Dessen prinzipielle Funktionsweise ist in Kapitel 2.6.3 beschrieben. Die hierbei erzeugten Nanopartikel sind deutlich feiner und haben einen geringeren Lösungsmittelanteil. Durch ihre geringe Größe verhalten sie sich im Schüttvorgang fast wie eine Flüssigkeit. Auch hier ist eine zweite Extrusion wegen des inhomogenen Eintrags der Partikel notwendig. Bedingt durch ihre geringe Dichte rieseln die Nanopartikel nicht homogen nach. Das Ergebnis nach zwei Extrusionen sind jedoch geringer geschäumte und ebenfalls homogene Polymerfolien. Prinzipiell ist über dieses Verfahren also die Herstellung anorganisch-organischer Kompositmaterialien auf Basis von Metallalkoxidfluoriden möglich.

Die Veränderungen der Eigenschaften des Polymermaterials müssen natürlich untersucht werden. Dazu sind vor allem mechanische und thermische Belastungstests sowie optische Transparenzuntersuchungen notwendig. Thermisch kann das Granulat mittels DSC untersucht werden. Dabei wird die Veränderung des Kristallisationspunktes des Werkstoffes untersucht. Je höher der Kristallisationspunkt ist, desto länger ist der Werkstoff gegen thermische Einflüsse stabil und desto höher liegt auch die Glasübergangstemperatur als Maß für die thermische Beständigkeit. In Abb. 88 ist das Ergebnis der Messungen gezeigt. Während das reine Fluorpolymer THV noch bei etwa 86,38 °C kristallisiert, wird diese Temperatur durch den Eintrag der Nanopartikel auf 88,80 °C angehoben. Diese Änderung um 2,5 °C ist in der Polymerforschung bereits von Relevanz.

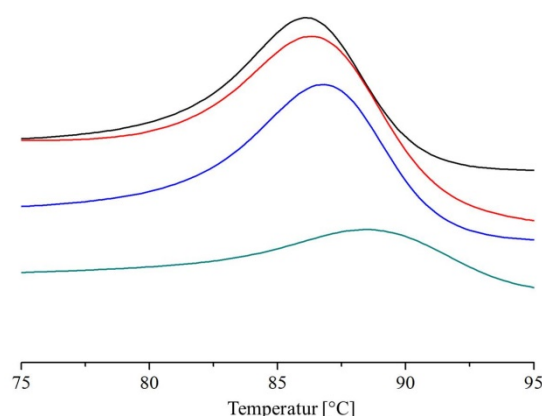


Abb. 88: Ergebnis der DSC-Messungen des THV-Polymers ohne (schwarz) und mit $\text{MgF}_{1,7}(\text{OTFA})_{0,3}$ -Nanopartikeln (5%: rot; 15%: blau; 35% türkis).

Neben der Änderung der thermischen Beständigkeit, ist bei Fluoropolymeren vor allem die Verbesserung der mechanischen Belastbarkeit wichtig. Zur Untersuchung dieser Eigenschaft stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Für die Kompositmaterialien dieser Arbeit sind vor allem Zugversuche durchgeführt worden. Um diese Untersuchungen durchführen zu können, wird zunächst aus etwa sechs Gramm Granulat mit Hilfe einer Presse eine Folie hergestellt. Dazu wird das Granulat zwischen Silikonpapier gelegt und anschließend in eine auf 120 °C geheizte Presse gelegt. Dort wird dann für eine Minute ein Druck von 180 bar ausgeübt. Die dabei erhaltene Folie ist in Abb. 89 gezeigt.



Abb. 89: Fotografie der Kompositmaterialfolie aus THV 221 GZ und $\text{MgF}_{1,7}(\text{OTFA})_{0,3}$

Im Zugversuch wird durch kontinuierlich steigende Kraft ein aus der Folie geschnittener Polymerstreifen bis zum Reißen gedehnt. Die dabei aufgewendeten Kräfte werden zusammen mit der Ausdehnung gemessen und in Relation aufgetragen. Für das THV-Polymer sind dabei deutliche Änderungen in den mechanischen Eigenschaften durch die Nanopartikel beobachtet worden. Wichtige Kenngrößen sind dabei die Elastizität, die ein Maß für die Flexibilität des Komposits darstellt, und der Modul, mit dem die aufgewendete Kraft in Zusammenhang steht.

Beim THV-Polymer handelt es sich um ein sehr flexibles Polymer. Die daraus hergestellten Folien sind bis zu ihrer fünffachen Länge dehnbar. Diesen positiven Ergebnissen stehen die Kompositmaterialien mit einer Dehnbarkeit auf die 4,8fache Länge kaum nach (siehe Abb. 90 A). Deutlich bedeutsamer ist jedoch die Änderung des Moduls, die in Abb. 90 B grafisch dargestellt ist. Durch die Beimischung von 35 Gew.% $\text{MgF}_{1,7}(\text{OTFA})_{0,3}$ kann der Modul des THV-Polymers von 57,4 MPa auf 146,1 MPa auf fast den dreifachen Wert gesteigert werden. Somit hat das Kompositmaterial eine ähnliche Flexibilität wie das ursprüngliche Polymer, kann aber um etwa die dreifache Menge im Zug belastet werden.

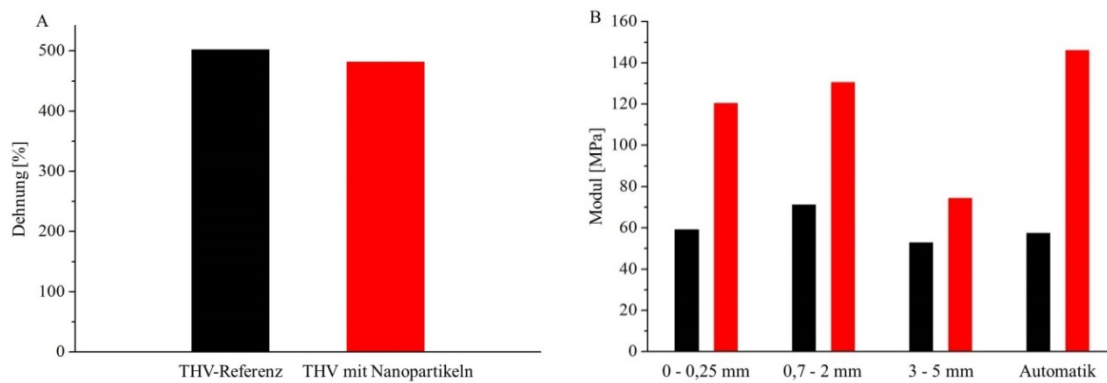


Abb. 90: A: Vergleich der Dehnung des THV-Polymers (schwarz) und des Kompositmaterials (rot).
B: Moduln des THV-Polymers (schwarz) und des Kompositmaterials (rot) bei verschiedenen Ausdehnungen im Vergleich.

Eine wichtige Eigenschaft, die die Kompositmaterialien weiterhin aufweisen sollen, ist eine hohe optische Transparenz. Die Messung der Transparenz kann am besten durch die Bestimmung der UV/VIS-Transmission erfolgen. Die hergestellten Prüfkörper erfüllen jedoch nicht die vom Messgerät geforderten Bedingungen hinsichtlich Planarität und Homogenität. Zudem wird das Material in der Verarbeitung stark beansprucht, so dass es zur Verfärbung kommt, was bei der Messung der Transparenz zwangsläufig Störungen durch Absorption hervorruft. Daher kann lediglich die subjektive Transparenz (Abb. 89) als Bewertung dienen.

Zusammenfassend kann für das System aus $\text{MgF}_{1,7}(\text{OTFA})_{0,3}$ und dem Fluorpolymer THV 221GZ eine positive Gesamtbilanz gezogen werden. Während die optischen Eigenschaften lediglich durch eine Färbung beeinträchtigt werden, ist der Gewinn in den thermischen und vor allem den mechanischen Eigenschaften herausragend. Eine Optimierung der Prozessierung zur Vermeidung der Färbung kann dann schließlich in einem gut verwendbaren Kompositmaterial resultieren.

3.9.1.4 PC-Kompositmaterial

Die herausragenden Ergebnisse für das Fluorpolymersystem ermöglichen einen ersten Einblick in die Funktionsweise von metallalkoxidfluoridhaltigen Kompositmaterialien. Die Übertragung der Ergebnisse auf andere Systeme ist jedoch nicht ganz trivial. Die bereits vor der Modifikation vorhandene fluorhaltige Oberfläche der Partikel erleichtert das Einbringen deutlich. Für PC oder PMMA ist hingegen eine nahezu lückenlose Bedeckung der Oberfläche mit zu den Polymeren kompatiblen Modifikatoren notwendig. Idealerweise haben diese Modifikatoren zudem eine gute thermische Stabilität, da für die Extrusion und Spritzgussverarbeitung deutlich höhere Temperaturen benötigt werden (PC: bis 280 °C, PMMA: bis 260 °C; Angaben der Hersteller). Von den in Kapitel 3.5 gezeigten möglichen Säuren trifft diese Anforderung lediglich auf Benzoe- und Terephthalsäure zu. Wie die Modifikation der Partikel mit diesen Säuren funktioniert, ist in den Kapiteln 3.6.1 und 3.6.2 bereits diskutiert.

Die verschiedenen Polycarbonate des Herstellers Bayer® MaterialScience unterscheiden sich durch unterschiedliche Färbungen und Schmelzviskositäten. Weitere Informationen bezüglich der molekularen Zusammensetzung sind allerdings aufgrund der betrieblichen Geheimhaltung nicht zu erhalten. Die Verwendung der Benzoe- und Terephthalsäure als Modifikator findet daher lediglich unter Beachtung der thermischen Aspekte statt. Zur Optimierung wäre ein genaueres Wissen bezüglich der molekularen Eigenschaften wichtig.

Die Verarbeitung findet analog zu den Extrusionen für das Fluorpolymer THV 221 GZ statt, lediglich die Temperatur ist dem Material angepasst. Nach zweifacher Extrusion werden bei einem Füllgrad von 10 Gew.% intransparent erscheinende weiße Granulate erhalten. Wenn diese zu Folien gepresst werden, erscheinen alle drei Folien ebenfalls intransparent. Da die Folie gleichmäßig intransparent ist, kann zumindest eine homogene Verteilung der Partikel vermutet werden. Zudem ist vom unmodifizierten Magnesiumalkoxidfluorid über das Magnesiumbenzoatfluorid zum Magnesiumfluoridterephthalat subjektiv ein Trend zu höherer Transparenz zu erkennen.

Trotz Intransparenz können die Folien mittels Nanoindentation untersucht werden. Dabei zeigt sich, dass sowohl der elastische Eindringmodul als auch die Härte durch die Beimischung der Partikel steigt (Tab. 10).

Tab. 10: Änderung von elastischem Eindringmodul und Härte des PC durch Nanopartikel

	reines PC	PC mit 10 Gew.% $\text{MgF}_{1,7}(\text{BDC})_{0,3}$
elastischer Eindringmodul	2,26 GPa	2,48 GPa
Härte	0,16 GPa	0,17 GPa

Somit ist hier der Beleg erbracht, dass eine homogene Verteilung der Nanopartikel im Polymer möglich und eine Änderung des E-Modul und der Härte messbar ist. Zur Transparenzsteigerung sind allerdings weitere Informationen des Herstellers zum Polymer notwendig.

3.9.1.5 PMMA-Kompositmaterial

Im Unterschied zum PC-Polymer ist die molekulare Zusammensetzung im PMMA klar vorgegeben. Daher sind auch theoretische Überlegungen Grundlage der Versuche. Grob lässt sich die in Abb. 91 gezeigte Unterteilung der Untersuchungen durchführen. Bei Modifikation der Nanopartikel mit Acrylsäure oder Itaconsäure könnte eine kovalente Anbindung stattfinden (Abb. 91 A). Voraussetzung sind allerdings hinreichend harsche Reaktionsbedingungen für Bindungsbrüche oder aber eine direkte Copolymerisation.

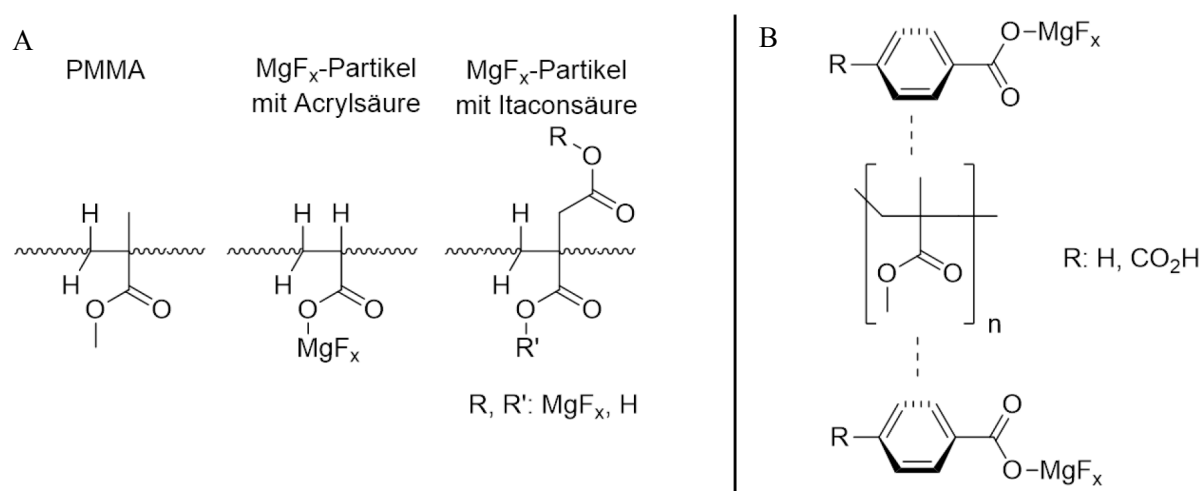


Abb. 91: Schematische Darstellung der möglichen Nanopartikelanbindungen. A: Vorstellung der kovalenten Einbindung des Modifikators ins PMMA-System. B: Vorstellung der koordinativen Wechselwirkung des Modifikators mit der Elektronendichte der Esterfunktion im PMMA.

Benzoessäure oder Terephthalsäure haben sich in ihren koordinierenden Eigenschaften mit PC bewährt, so dass eine koordinative Wechselwirkung mit der Elektronendichte in der Esterfunktion ebenfalls möglich erscheint (Abb. 91 B).

Bei den Extrusionen kann festgestellt werden, dass die Bedingungen für einen Bindungsbruch im PMMA nicht ausreichend drastisch sind. Dies ist natürlich verständlich, denn mittels Extrusion und anschließendes Spritzgießen wird PMMA häufig in die gewünschte Form gebracht. Die durch Beimischung von acryl- oder itaconsäuremodifizierten Nanopartikeln hergestellten Granulate sind allesamt inhomogen intransparent. Eine kovalente Anbindung der Nanopartikel kann daher offenbar ausschließlich durch Copolymerisation erfolgen. Für die Copolymerisation müsste

allerdings noch viel weiterführende Forschung, vor allem hinsichtlich von Redispergierungsversuchen im MMA, durchgeführt werden.

Auch die Verwendung der im PC besser funktionierenden Terephthalsäure führt nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Allerdings sind mit der Verwendung von Benzoesäure transparente Kompositmaterialien mit Nanopartikelgehalten von 10 Gew.% bis hin zu 30 Gew.% herstellbar. Die ähnlich gute Transparenz im Vergleich zum reinen Material ist in Abb. 92 gezeigt. Die Prüfkörper sind allerdings ebenfalls für die Verwendung im vorhandenen UV/VIS-Transmissionsmessgerät nicht geeignet.



Abb. 92: Fotografie von Schulterstäben aus dem reinen PMMA-Polymer (links) und dem mit 30 Gew.% Nanopartikeln versetzten Kompositmaterial (rechts).

Die Veränderung der mechanischen Eigenschaften kann wiederum mittels Zugversuchen belegt werden. Da hier zudem die Herstellung von Schulterstäben möglich ist, kann noch eine dynamisch-mechanische Analyse (DMA) Informationen zum komplexen Modul des Materials aufzeigen.

Die Zugversuche belegen die höhere Sprödigkeit und Steifigkeit aus den optischen Beobachtungen. Bei Untersuchung von 10 mm breiten und 4 mm dicken Schulterstäben sind die in Tab. 11 zusammengefassten Ergebnisse erhalten worden. Dabei zeigt sich die geringere plastische Verformbarkeit der modifizierten Schulterstäbe in den Werten bei maximaler Last. Durch die Zunahme des Elastizitätsmoduls wird die höhere Sprödigkeit mit einem konkreten Zahlenwert belegt.

Tab. 11: Ergebnisse der Zugversuche der Schulterstäbe aus reinem PMMA und mit 30 Gew.% Nanopartikeln versetztem Kompositmaterial

	reines PMMA	PMMA mit 30 Gew.% $\text{MgF}_{1,7}(\text{OBz})_{0,3}$
maximale Last	2805,9 N	1943,4 N
Traversenweg bei maximaler Last	6,3 mm	2,1 mm
Zugspannung bei maximaler Last	70,1 MPa	48,6 MPa
Zugdehnung bei maximaler Last	7,89%	2,67%
Elastizitätsmodul	1497,4 MPa	2135,4 MPa

Die Schulterstäbe finden zudem Anwendung in der DMA. Dabei zeigt sich, dass der Verlustfaktor ($\tan \delta$, untere Kurven in Abb. 93) etwas unterhalb des reinen Materials liegt. Dies deutet auf eine bessere Beständigkeit gegenüber thermisch bedingter Verformung hin, vor allem im Bereich niedriger Temperaturen. Die bereits durch die Zugversuche als höher bestimmte Sprödigkeit zeigt sich bei Betrachtung des komplexen Moduls der Proben im Vergleich. Die mit Nanopartikeln versetzten Schulterstäbe zeigen einen deutlich geringeren Modul von etwa einer halben Größenordnung unterhalb der reinen PMMA-Stäbe (Abb. 93, obere Kurven). Dieser Trend ist bis zur Erweichungstemperatur (ca. 100 °C) nahezu parallel.

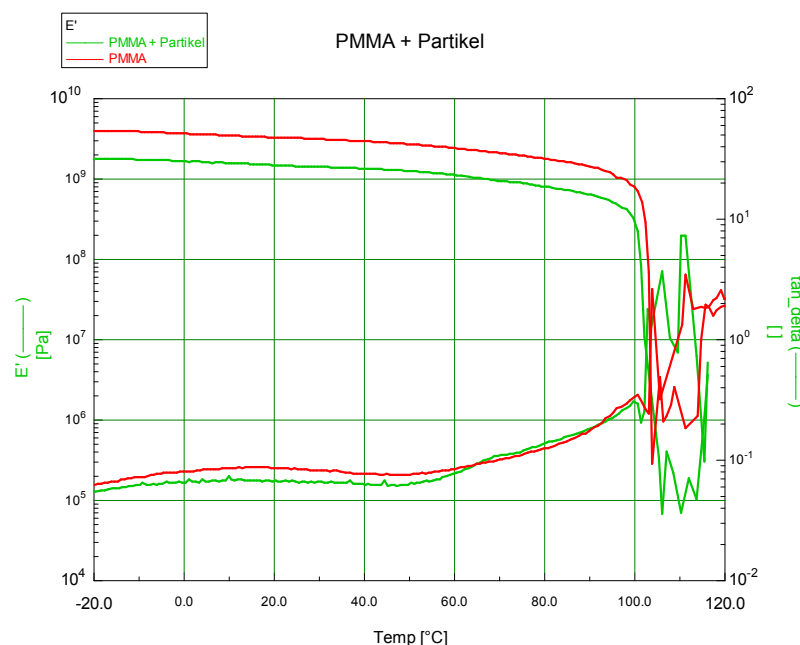


Abb. 93: Grafische Darstellung der Ergebnisse der DMA. Die unteren Kurven beschreiben die Beziehung zwischen dem Verlustfaktor in Abhängigkeit zur Temperatur. Die oberen Graphen zeigen den Unterschied im komplexen Modul der Proben.

Die hier gezeigte Beimischung von Nanopartikeln zu PMMA ist hinsichtlich der Durchführbarkeit erfolgreich. Offensichtlich ist ein Füllgrad von 30 Gew.% jedoch für eine positive Beeinflussung der thermischen und mechanischen Eigenschaften viel zu hoch angesetzt. Eine Optimierung hinsichtlich des maximal sinnvollen Füllgrads könnte daher noch relevant sein. Insgesamt ist jedoch positiv festzuhalten, dass die Herstellung transparenter Kompositmaterialien der Kombination Magnesiumfluorid und PMMA machbar ist.

3.9.2 Nanopartikel und Monomer-Systeme

Mit dem Titanalkoxidfluorid-Sol sind Versuche zur Polymerisation direkt im Monomer

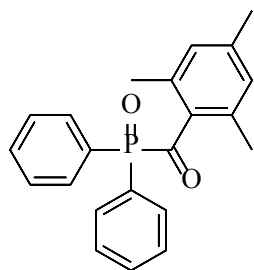


Abb. 94: Strukturformel
des 2,4,6-
Trimethylbenzoyl-
diphenylphosphinoxids
(TPO)

durchgeführt worden. Nach der Modifikation der Nanopartikel im Sol mit Itaconsäure kann hier nach Entfernung des Lösungsmittels ebenfalls ein braunes Öl (siehe Kapitel 3.2) erhalten werden. Dabei handelt es sich um eine hochkonzentrierte viskose Flüssigkeit, die die gesamten Titanfluoriditaconat-Partikel enthält.

Erstaunlicherweise lässt sich dieses Öl in MMA, dem Monomer des PMMA-Polymers, lösen. Es bildet sich dabei eine hellbraune Lösung, die anschließend mit Hilfe des UV-Initiators TPO (Abb. 94) polymerisiert werden kann. Dabei werden zwar braun gefärbte, jedoch transparente Polymervolumenkörper erhalten (Abb. 95).

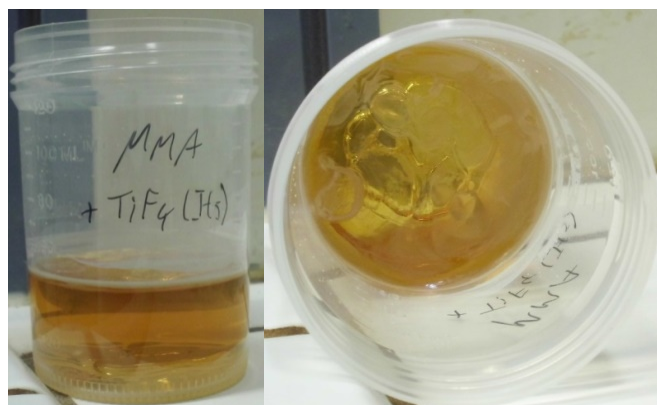


Abb. 95: Fotografie eines PMMA-Volumenkörpers mit Titanfluoriditaconat-Partikeln.

Leider ist die Langzeitstabilität der Transparenz der Polymere in dieser Form nicht gegeben. Bereits nach einigen Tagen tritt eine weiße Trübung des Polymers ein. Diese weist auf eine langsame Hydrolyse des Titanfluoriditaconats, welches durch das poröse PMMA mit der Luftfeuchtigkeit reagiert, zu Titandioxid hin (Abb. 96). Um eine stabile Modifikation des Polymers mit Titanfluoriditaconat zu erreichen, ist daher wahrscheinlich noch eine Versiegelung mittels eines unporösen Lackes notwendig.

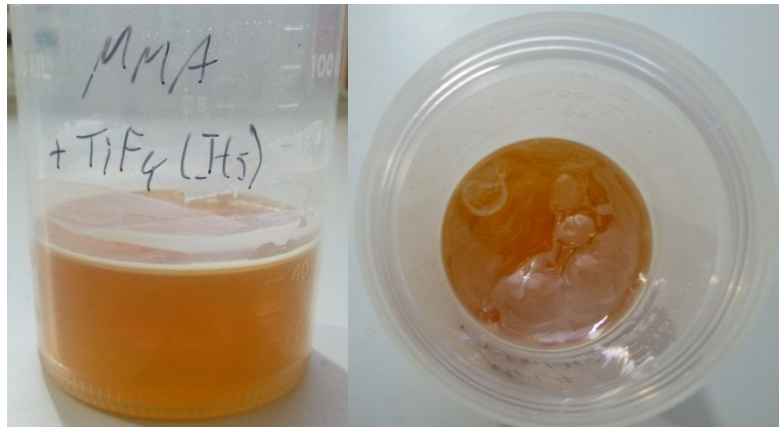


Abb. 96: Fotografie eines PMMA-Volumenkörpers mit Titanfluoriditaconat-Partikeln nach wenigen Tagen.

Aufbauend auf den Erfahrungen mit dem Titanfluoriditaconat könnten die Prinzipien auf die anderen Metallalkoxidfluorid-Systeme übertragen werden. Allerdings gibt es beim Zirkonium- und Magnesiumalkoxidfluoridsystem die präparative Schwierigkeit der vollständigen Trocknung und damit der Partikelagglomeration. Eine Redispergierung der getrockneten Partikel in MMA ist bisher leider nicht möglich und sollte daher Gegenstand weiterer Forschung sein.

Erste Fortschritte in diese Richtung können bereits in dieser Arbeit präsentiert werden. Wie bereits in Kapitel 3.6 beschrieben wird durch Modifizierung der Magnesiumfluorid-Nanopartikel mit Benzoesäure ein klares, niedrigviskoses Sol erhalten. Bei Entfernung des Lösungsmittels mittels Sprühtrocknen entsteht ein feines Pulver. Neben der Verwendung in den Polymerwerkstoffen zur Erzeugung eines Kompositmaterials ist aber auch das Verhalten gegenüber Ethanol und Wasser von Interesse, da diese deutlich weniger toxisch als das zur ursprünglichen Synthese verwendete Methanol sind. Dadurch könnten dann weniger toxische Sole für besondere Anwendungen, bei Bedarf sogar für den Einsatz an Lebewesen geeignet, hergestellt werden. Es zeigt sich, dass beim Einbringen in beide Lösungsmitteln eine klare Flüssigkeit erhalten wird. Mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen kann belegt werden, dass es sich dabei tatsächlich um Sole handelt (Abb. 97). Im ^{19}F -NMR-Spektrum ist eindeutig nur ein Signal zu erkennen ($-197,7$ ppm), dass der Position der Fluoratome im Magnesiumfluorid zuzuordnen ist. Die Form des Signals, insbesondere die Linienbreite, weist auf einen Feststoff hin, der sich

aber mit Brown'scher Molekularbewegung bewegt und dadurch auch ohne MAS-NMR-Spektroskopie eine Linienbreite von wenigen Kilohertz zeigt.

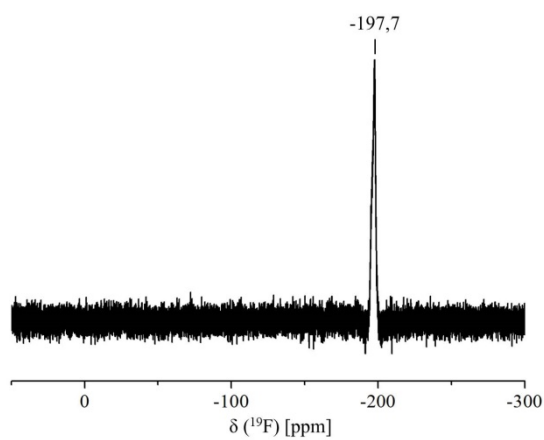


Abb. 97: ^{19}F -Flüssig-NMR-Spektrum des in Wasser redispergierten Magnesiumbenzoatfluorids.

3.9.3 Nanopartikel und Elektrodenmaterialien

Ein weiterer Bereich für den Einsatz der Nanopartikel stellen Elektrodenmaterialien dar. Sie sind wichtige Komponenten in der Herstellung von Batterien und daher aus modernen Anwendungsgebieten nicht mehr wegzudenken. Es gibt viele Forschungsansätze zur Verbesserung der Eigenschaften durch die Synthese neuer leitfähiger Elektrodenmaterialien, neuer Elektrolyte oder auch neuer Beschichtungen der Materialien. Vor allem das Thema Beschichtungen ist sehr interessant, da durch einen relativ geringen Materialaufwand potentiell große Effekte erzielt werden können. Zu diesem Thema gibt es auch bereits unterschiedliche Forschungsergebnisse. Die bereits einleitend vorgestellte wissenschaftliche Arbeit von Yun et al.⁸ zeigt ein Potential für die Anwendung des Sol-Gel-Prozesses für Metallfluoride für Elektrodenmaterialien auf. Während Yun et al. die Synthese der Zirkoniumfluoridoxide mittels Solvothermalsynthese durchführen, ist das in dieser Arbeit beschriebene Verfahren einfacher (keine komplizierten Apparaturen), schneller (Kombination der Präkursoren und anschließende Reaktion mit Fluorwasserstoff ergeben sofort ein zur Beschichtung geeignetes Sol) und billiger (keine hohen Energiekosten für hohe Temperaturen) und damit ressourcenschonender.

Die Beschichtung des Elektrodenrohmaterials, welches ein gemischtes Oxid der Zusammensetzung $\text{Li}[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ (kurz: LMNCO) ist, kann nahezu direkt nach der Synthese des Sols stattfinden. Dazu wird einfach die entsprechende Menge an Rohmaterial im Sol suspendiert und nach kurzer Kontaktzeit das Lösungsmittel im Vakuum oder mittels Sprühtrocknung entfernt. Um einen möglichen Einfluss des steigenden Beschichtungsgehalts zu untersuchen, werden 0,1 Gew.%, 1 Gew.% und 10 Gew.% Nanopartikel auf das entsprechende Material aufgebracht und anschließend bezüglich der Lade-/Entladekapazität vermessen. Zunächst lassen sich die Materialien aber röntgenographisch charakterisieren (Abb. 98). Die dabei erhaltenen Diffraktogramme zeigen keine (bei 10 Gew.%) bzw. wenig intensive Reflexe bei Werten von 2θ , die dem LMNCO zuzuordnen sind. Dies deutet auf eine Reaktion des LMNCO mit den Zirkoniumalkoxidfluorid-Nanopartikeln in Verbindung mit Luftfeuchtigkeit hin, was zur Störung der LMNCO-Phase führt. Eine einfache Bedeckung mit dem amorphen Zirkoniumalkoxidfluorid würde röntgenographisch zu keiner Änderung führen.

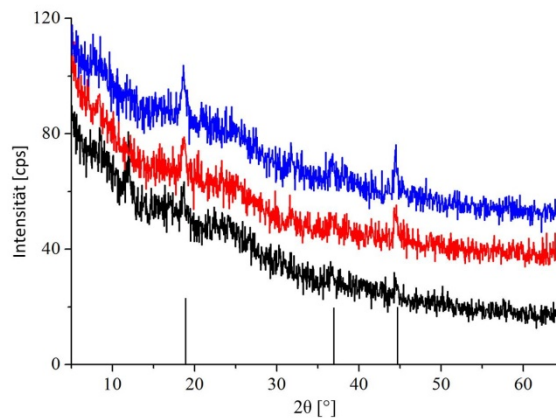


Abb. 98: Diffraktogramme des mit Zirkoniumalkoxidfluorid beschichteten LMNCO (schwarz: 10 Gew.% NP, rot: 1 Gew.% NP, blau: 0,1 Gew.% NP) im Vergleich zum Reinmaterial.

In den Daten zu den Entladekapazitäten der aus dem Material hergestellten Elektroden, lässt sich diese Beobachtung auch erkennen. Eine vollständige Bedeckung der Oberfläche des Elektrodenmaterials durch Zirkoniumalkoxidfluorid, welches ein schlecht leitfähiges Material ist, führt zu einem hohen Widerstand und einer schlechten Leitfähigkeit der gesamten Elektrode. Dadurch sinkt die Kapazität der Batterie.

In Abb. 99 sind diese Unterschiede gezeigt. Die ersten zehn Zyklen werden mit einer Entladerate von 1C durchgeführt. Dies entspricht der vollständigen Entladung einer Batterie dieses Materials mit einem Strom von 25 mA in einer Stunde. Anschließend wird alle weiteren zehn Zyklen die Entladerate verdoppelt (2C, 4C und 8C), was entsprechend einem Strom von 50 mA, 100 mA und 200 mA entspricht und somit in 30 min, 15 min und 7,5 min eine vollständige Entladung hervorruft. Höhere Entladeraten belasten das Material stark, so dass durch eine abschließende Messung mit 1C eine Aussage über die Stabilität der Elektrode getroffen werden kann.

Während das Elektrodenmaterial, welches mit 10 Gew.% Zirkoniumalkoxidfluorid beschichtet ist (grün), generell kaum Kapazität zeigt, erreicht das mit 0,1 Gew.% beschichtete Material (rot) fast die gleiche Kapazität wie das Reinmaterial (schwarz). Bedeutsam ist dabei, dass der Abfall der Entladekapazität im wenig beschichteten Material geringer als im Reinmaterial ist. Dies deutet auf eine Stabilisierung des Elektrodenmaterials hin.

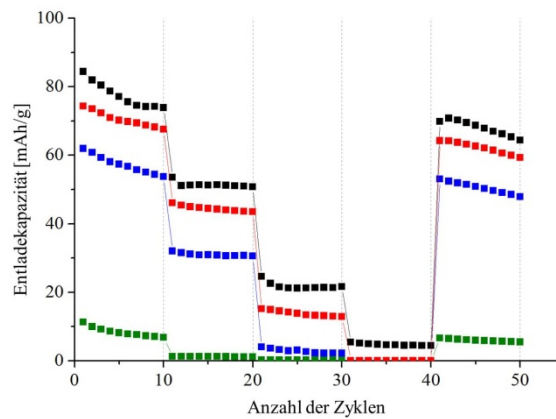


Abb. 99: Entladekapazität des reinen LMNCO (schwarz) im Vergleich zu den beschichteten Materialien (rot: 0,1 Gew.%, blau: 1 Gew.%, grün: 10 Gew.%)

Der erfolgreiche Einsatz des Zirkoniumalkoxidfluorids als Beschichtungsmaterial kann somit belegt werden. Für weiterführende Studien sind Beschichtungen mit 0,01 Gew.% oder weniger wichtig, um einen abschließenden Trend zu beobachten und eventuell die Kapazitäten des reinen LMNCO zu erreichen.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Mit der optimierten Synthese der Titanalkoxidfluorid- und Zirkoniumalkoxidfluorid-Sole können nun zwei neue nanoskopische Metallfluoridsysteme über den Sol-Gel-Prozess für Metallfluoride hergestellt werden. Die Charakterisierung dieser neuartigen Materialien mittels NMR- und IR-Spektroskopie ermöglicht auch ein tieferes Verständnis des Sol-Gel-Prozesses für Metallfluoride insgesamt. Besonders herauszustellen sind die einzelnen ^{19}F -NMR-Signale im Titanalkoxidfluorid, die eine Zuordnung der unterschiedlichen Fluor-Positionen in der Koordinationssphäre des Titans ermöglichen. Durch die erfolgreiche Synthese ist auch ein neuer Bereich hinsichtlich optischer und mechanischer Eigenschaften in der fluoridhaltigen Nanotechnologie zugänglich geworden. Durch Transfer der gewonnenen Erkenntnisse bezüglich des gezielten Verbleibs funktioneller Gruppen zur kovalenten Anbindung von Modifikatoren ist zudem die Anwendungsbreite der Magnesiumfluorid-Nanopartikel um eine kovalente Modifikationsebene erweitert worden. Die herausragenden Eigenschaften des Magnesiumfluorids stehen dadurch vielen weiteren Materialien zur Verfügung. Außerdem können diese Erkenntnisse auch als Grundlage für die Modifikation der Partikel für Beschichtungen von Polymer-, Keramik- oder Glassubstraten dienen.

Die gezielte Modifikation der Nanopartikel mit Carbonsäuren und perfluorierten Carbonsäuren als Beispiele für ökologisch vertretbare und gegen Umgebungseinflüsse (vor allem Luftfeuchtigkeit) stabile Modifikatoren konnte erfolgreich durchgeführt und beschrieben werden. Mit Hilfe verschiedener Analyseverfahren, insbesondere der IR-Spektroskopie, konnte die kovalente Modifikation der Partikeloberfläche zudem charakterisiert werden. Die daraus resultierende Mischbarkeit von verschiedenen Stoffklassen – anorganischer Partikel in organischen Polymeren – ist herausragend und Grundlage für die anschließend ermöglichten Kompositmaterialien. Durch die Modifikation eines Magnesiumalkoxidfluorid-Sols mit Benzoesäure und anschließender Trocknung des Sols mittels Sprühtrockner können außerdem erstmalig Metallfluorid-Nanopartikel hergestellt werden, die in einem vom Syntheselösungsmittel verschiedenen Lösungsmittel erfolgreich redispergiert werden können. Dies ermöglicht die Anwendung von Metallfluorid-Nanopartikeln in Bereichen, die bisher aufgrund großer Lösungsmittelsensibilität nicht erreichbar sind.

Aus den modifizierten Nanopartikeln und verschiedenen weiteren Komponenten können nun Kompositmaterialien unterschiedlichster Zusammensetzung und Eigenschaften hergestellt werden. Die Beschichtung von lithiumhaltigen Elektrodenmaterialien durch das Zirkoniumalkoxidfluorid deutet auf eine Stabilisierung des Materials und damit der Batterie hin. Dies steht im Einklang mit den bereits von Yun et al.⁸ präsentierten Ergebnissen, ist aber mit der hier gezeigten Methode weniger energieintensiv. Damit sind langlebigere und damit leistungsfähigere Batterien möglich. Bis zur fertigen Anwendung sind allerdings noch Optimierungen notwendig.

Im Bereich der anorganisch-organischen Kompositmaterialien sind zwei herausragende Ergebnisse erzielt worden. Die Polymerisation von Methylmethacrylat und darin homogen verteilten modifizierten Titanalkoxidfluoridpartikeln zu einem transparenten Kompositmaterial-Volumenkörper ist vollkommen neuartig. Für großtechnische Anwendungen bedeutsamer ist aber die Anwendung von modifizierten Magnesiumfluorid-Nanopartikeln in Polycarbonat und Polymethylmethacrylat sowie im Fluor-Polymer THV 221GZ. Die dabei induzierten Veränderungen der Eigenschaften des organischen, polymeren Werkstoffs durch die anorganischen Nanopartikel, vor allem im Bereich der mechanischen Belastbarkeit, sind unvergleichlich. Bedeutsam ist zudem der vollständige Erhalt der optischen Transparenz der verwendeten Materialien.

Zukünftig wäre ein Ausbau der Bandbreite der Polymerwerkstoffe, die kompatibel zu Nanopartikeln sind, wünschenswert. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse könnten dafür die Basis bilden. Um die Verwendung der Titan- und Zirkoniummetallzentren noch zu fördern, sollte deren Stabilität in Umgebungsbedingungen und ihre Mischbarkeit mit Polymerwerkstoffen weiter untersucht und verbessert werden. Die Möglichkeit der kovalenten Modifikation von Magnesiumfluorid-Nanopartikeln könnte zudem einen Zugang zur stabilen Beschichtung von Polymeren mit Nanopartikeln ermöglichen. Dies wäre auch als Alternative zur Inkorporation der Partikel in den Polymerwerkstoff bezüglich der optischen und mechanischen Eigenschaften, je nach gewünschtem Einsatzgebiet, zu untersuchen und eventuell dieser Methode in bestimmten Bereichen aufgrund der geringeren Aufwendungen für Energie und Ressourcen vorzuziehen.

5. Experimentelle Untersuchungen

5.1 Synthese von Magnesium(alkoxid)fluorid

Der Großteil der Synthesen von Magnesiumfluorid wird unter Verwendung der Schlenktechnik und mit wasserfreiem Methanol durchgeführt. Das Lösungsmittel wird hierfür drei Tage mit Magnesiumspänen zum Sieden erhitzt und anschließend über Molsieb (3\AA) gelagert.

In einen Schlenkkolben wird Magnesium (1 äq) gefüllt und, bei Arbeiten unter Schlenkbedingungen, das Gefäß von restlichen Spuren an Feuchtigkeit befreit. Anschließend wird die zum Erreichen der gewünschten Konzentration notwendige Menge an (wasserfreiem) Methanol zugegeben. Nach vollständiger Reaktion des Magnesiums mit dem Methanol wird eine klare Lösung von Magnesiummethoxid in Methanol erhalten. Bei Verwendung von nicht getrocknetem Methanol (99,6 % Methanol, Fassware von Sigma-Aldrich) bildet sich auch Magnesiumhydroxid, das zu einer weißen Trübung führt. Je nach weiterer Zielstellung wird vorsichtig die entsprechende Menge in wasserfreiem Methanol gelöster Fluorwasserstoff (1,7 äq bis 2,0 äq) zur Lösung getropft. Die Lösung wird weiß und hochviskos. Nach einiger Zeit verschwindet die Trübung und das Sol wird niedrigviskos. Durch Zugabe diverser organischer Säuren kann dieser Vorgang beschleunigt und die Stabilität des Sols gegenüber Feuchtigkeit auch über einen langen Zeitraum von mehreren Jahren deutlich erhöht werden.

Die verschiedenen Ansätze sind in der nachfolgenden Tab. 12 zusammengefasst und auf ein Äquivalent Magnesium bezogen.

Tab. 12: Überblick über die verschiedenen Synthesen des Magnesiumfluorids

Ausgangsmaterial	c [mol/l]	LM	LM wasserfrei	äq HF/LM	Zusatz	äq Zusatz
Magnesium	0,25	Methanol	ja	2	Itaconsäure	0,16
Magnesium	0,25	Methanol	ja	2	Milchsäure	0,16
Magnesium	0,25	Methanol	ja	2	Itaconsäuremonolactylester	0,16
Magnesium	0,25	Methanol	ja	2	-	-
Magnesium	0,5	Methanol	ja	2	-	-
Magnesium	0,25	Methanol	ja	1,5	Perfluorbuttersäure	0,5
Magnesiummethoxid/Magnesiumchlorid	0,25	Ethanol	nein	1,5	Perfluorbuttersäure	0,5
Magnesiummethoxid/Magnesiumchlorid	0,5	Ethanol	nein	1,7	Perfluorbuttersäure	0,3
Magnesium	0,4	Methanol	ja	1,7	Trifluoressigsäure	0,3
Magnesium	0,4	Methanol	ja	1,7	Perfluorbuttersäure	0,3
Magnesium	0,4	Methanol	ja	1,7	Perfluoroctansäure	0,3
Magnesium	0,4	Methanol	ja	1,7	Phthalsäure	0,3
Magnesium	0,4	Methanol	ja	1,7	Benzoessäure	0,3
Magnesium	0,4	Methanol	ja	1,7	Sorbinsäure	0,3
Magnesium	0,4	Methanol	ja	1,9	Trifluoressigsäure	0,1
Magnesium	0,4	Methanol	ja	1,9	Perfluorbuttersäure	0,1
Magnesium	0,4	Methanol	ja	1,9	Perfluoroctansäure	0,1
Magnesium	0,4	Methanol	ja	1,9	Phthalsäure	0,1
Magnesium	0,4	Methanol	ja	1,9	Benzoessäure	0,1
Magnesium	0,4	Methanol	ja	1,9	Sorbinsäure	0,1
Magnesium	0,4	Methanol	nein	1,7	Benzoessäure	0,3
Magnesium	0,4	Methanol	ja	1,7	Itaconsäure	0,3
Magnesium	0,4	Methanol	ja	1,7	Acrylsäure	0,3

5.2 Synthese von Zirkoniumalkoxidfluorid

In einem PP-Gefäß wird Yttriumacetat (0,05 äq) vorgelegt und das gewünschte Lösungsmittel bis zum Erreichen der später gewünschten Konzentration sowie Trifluoressigsäure (0,05 äq) hinzugefügt. Die Lösung wird zur Kühlung in ein Wasserbad gestellt. Anschließend wird Zirkoniumtetra-*n*-propoxid (1 äq) vorsichtig ohne Wandkontakt in die Lösung gegeben und sofort danach mit alkoholischer Fluorwasserstofflösung (2 äq) versetzt. Es wird ein klares, niedrigviskoses Sol erhalten, welches ebenfalls mit organischen Säuren versetzt werden kann. Über die verschiedenen Ansätze gibt die Tab. 13 Aufschluss.

5.3 Synthese von Titanalkoxidfluorid

In einem PP-Gefäß wird das benötigte Lösungsmittel entsprechend der gewünschten Konzentration vorgelegt und Titantetra-*iso*-propoxid (1 äq) hinzugegeben. Anschließend wird die entsprechende alkoholische Fluorwasserstofflösung (4 äq) der Lösung zugeführt. Es wird ein klares und niedrigviskoses Sol erhalten. Die Variabilität des Systems ist in der Tab. 13 dargestellt.

5.4 Synthese von Yttriumacetat/Yttriumtrifluoracetat

In einem Kolben wird Yttriumoxid (1 äq) vorgelegt. Dazu wird eine 50%ige wässrige Lösung von Essigsäure oder Trifluoressigsäure gegeben, so dass die Konzentration nicht höher als $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ bezogen auf Yttriumoxid ist (Konzentration bezogen auf Yttrium = $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Die trübe Suspension wird anschließend zur Siedehitze bis zur vollständigen Aufklärung erwärmt. Die Zeit, die bis zur Aufklärung benötigt wird (etwa zwei Stunden), wird die Lösung danach weiter in der Siedehitze gehalten und anschließend abgekühlt. Es fällt ein weißer Niederschlag aus, der noch vom Lösungsmittel befreit wird. Das Produkt ist ein weißes Pulver mit essigsaurem Geruch. Ausbeute ($\text{Y}(\text{OAc})_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$): 98%.

Tab. 13: Überblick über die verschiedenen Synthesen der Titanalkoxidfluorid- und Zirkoniumalkoxidfluorid-Sole

Ausgangsmaterial	c [mol/l]	LM	LM wasserfrei	äq HF/LM	Zusatz/Anmerkung	äq Zusatz
Zirkoniumtetra- <i>n</i> -propoxid/Yttriumacetat	0,05	Methanol	nein	4	-	-
Zirkoniumtetra- <i>n</i> -propoxid/Yttriumacetat	0,1	Methanol	nein	4	-	-
Zirkoniumtetra- <i>n</i> -propoxid/Yttriumacetat	0,05	Methanol	nein	2	-	-
Zirkoniumtetra- <i>n</i> -propoxid/Yttriumacetat	0,1	Methanol	nein	2	-	-
Zirkoniumtetra- <i>n</i> -propoxid/Yttriumacetat	0,3	Methanol	nein	2	-	-
Zirkoniumtetra- <i>n</i> -propoxid/Yttriumacetat	0,5	Methanol	nein	2	Wasserbadkühlung	-
Zirkoniumtetra- <i>n</i> -propoxid/Yttriumacetat	0,5	Methanol	ja	2	Wasserbadkühlung	-
Zirkoniumtetra- <i>n</i> -propoxid/Yttriumacetat	0,5	Methanol	nein	2	Benzoessäure	2
Zirkoniumtetra- <i>n</i> -propoxid/Yttriumacetat	0,3	<i>n</i> -Propanol	nein	2	-	-
Zirkoniumtetra- <i>n</i> -propoxid/Yttriumacetat	0,3	<i>iso</i> -Propanol	nein	2	-	-
Zirkoniumtetra- <i>n</i> -propoxid/Yttriumacetat	0,3	THF	nein	2	-	-
Titantetra- <i>iso</i> -propoxid	0,2	Methanol	nein	4	-	-
Titantetra- <i>iso</i> -propoxid	0,4	Methanol	nein	4	-	-
Titantetra- <i>iso</i> -propoxid	0,5	Methanol	nein	4	-	-
Titantetra- <i>iso</i> -propoxid	1	Methanol	nein	4	-	-
Titantetra- <i>iso</i> -propoxid	2	Methanol	nein	4	-	-
Titantetra- <i>iso</i> -propoxid	4	Methanol	nein	4	-	-
Titantetra- <i>iso</i> -propoxid	6	Methanol	nein	4	-	-

5.5 Herstellung der Kompositmaterialien

Für die Darstellung der Kompositmaterialien gibt es verschiedene Methoden. Neben den großtechnischen Verfahren Extrusion und Spritzguss können im Labormaßstab die Direktsynthese im Monomer oder Polymer und die Polymerisation eines mit Nanopartikeln versetzten Monomers angewandt werden.

5.5.1 Direktsynthese in der Polymerlösung

Bei der Direktsynthese wird versucht, die Herstellung der Nanopartikel direkt im Polymer oder einer Polymerlösung durchzuführen. Folgende Versuche werden dafür ausgeführt.

Das Polymer wird in Ethylacetat, Tetrahydrofuran oder Aceton gelöst. Die Konzentration des Polymers beträgt 0,2 mol/l. Anschließend wird Magnesiumacetat (1 äq) als Ausgangsstoff hinzugegeben. Zur Umsetzung zum Magnesiumfluorid wird in Tetrahydrofuran gelöster Fluorwasserstoff (2 äq) verwendet. Nach drei Stunden wird eine klare Flüssigkeit erhalten, die am Rotationsverdampfer eingeeengt wird. Es werden feine weiße Fasern erhalten, die mittels EDX und REM untersucht werden.

5.5.2 Polymerisation im Monomer resuspendierter Nanopartikel

Die Resuspendierung ist nur in Systemen mit ausreichend fein verteilten Nanopartikeln anwendbar und in dieser Arbeit nur im System Titanalkoxidfluorid-Sol und Methylmethacrylat (MMA) erfolgreich durchgeführt worden.

Nach der Synthese des Titanalkoxidfluorid-Sols wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, bis ein transparentes, braunes Öl erhalten wird. Dieses kann mit MMA versetzt werden, in dem es sich löst. Die hellbraune Lösung wird mit dem Photoinitiator 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphinoxid (TPO) versetzt und anschließend durch Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$ und 365 nm) zur Polymerisation geführt. Das Polymerisat, welches als kompakter Feststoff erhalten wird, ist transparent, fest und von hellbrauner Farbe. Über einen kurzen Zeitraum hinweg verliert er die Transparenz und trübt sich weiß ein.

5.5.3 Extrusion von Nanopartikeln im Polymergranulat

Während dieser Arbeit werden verschiedene Polymere (THV, PC und PMMA) mit unterschiedlich modifizierten Nanopartikeln versetzt. Die Verarbeitung findet in einem Doppelschneckenextruder der Firma Thermo Scientific statt. Es handelt sich um ein Haake Polylab System, bestehend aus Antriebseinheit Haake Rheocord 6300 und Extrusionseinheit Haake Rheomex 5501. Je nach Polymer wird dazu der Extruder auf einen Temperaturgradienten eingestellt und anschließend das lose Granulat/Nanopartikel-Gemisch zu einem Strang gepresst. Dieser wird anschließend granuliert, getrocknet und der Vorgang mit dem erhaltenen Granulat wiederholt. Das resultierende Granulat des zweiten Durchgangs kann anschließend verpresst oder mittels Spritzgussmaschine in verschiedene Formen gebracht werden.

5.6 Herstellung der Elektrodenbeschichtung

Das Elektrodenmaterial LMNCO [$\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$] soll zur besseren Haltbarkeit mit Zirkoniumalkoxidfluorid-Partikeln überzogen werden. Dazu wird ein stark verdünntes Sol ($c = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ für 10 %ige Beschichtung; $c = 0,0005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ für 1 %ige Beschichtung; $c = 0,00005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ für 0,1 %ige Beschichtung; jeweils 100 ml) mit dem Elektrodenmaterial in Pulverform versetzt und die Suspension für eine Stunde gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und das erhaltene Pulver zu Elektroden weiterverarbeitet. Dies erfolgt durch Vermischen des Elektrodenmaterials mit *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) zusammen mit Polyvinylfluorid (PVF) und Ruß. Diese pastöse Masse wird anschließend dünn auf Aluminiumfolie aufgebracht und getrocknet. Anschließend können aus der Folie runde Elektroden ausgestanzt werden, die dann elektrochemisch auf ihre Lade-/Entladekapazität hin vermessen werden können.

5.7 Verwendete Geräte für die analytischen Methoden

5.7.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Das in dieser Arbeit verwendete Röntgenpulverdiffraktometer ist ein Seifert XRD 3003 TT mit einer Röntgenröhre mit Cu $K_{\alpha 1,2}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ sowie einem Ni-Filter gewesen. Die Messungen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einer Stromstärke von 40 mA durchgeführt, wobei das Diffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie aufgestellt ist und über einen Szintillationsdetektor verfügt.

5.7.2 Röntgenkleinwinkelstreuung

Die Messungen in dieser Arbeit wurden von der Arbeitsgruppe Röntgenstrukturanalytik der Bundesanstalt für Materialprüfung und –forschung (BAM) (Prof. Dr. Franziska Emmerling) an einem SAXSess mc² von Anton Paar (Graz) mit einer Cu-Röntgenröhre von PANalytical (Kassel) der Wellenlänge $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ und einer Beschleunigungsspannung von 40 kV bei 50 mA durchgeführt worden.

5.7.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Messungen sind bei der Arbeitsgruppe Funktionale Materialien der Humboldt-Universität zu Berlin (Prof. Dr. Nicola Pinna) an einem Philips CM 200 TEM mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und einem LaB₆-Filament erfolgt.

5.7.4 NMR-Spektroskopie

Die Messungen von ¹⁹F-Flüssig-NMR-Spektren für diese Arbeit wurden durch die Arbeitsgruppe für NMR-Spektroskopie der Humboldt-Universität zu Berlin an einem Bruker Avance II 300 mit einer magnetischen Flussdichte von 7 T durchgeführt. Die Messbedingungen wurden bis auf die im Text erwähnten Änderungen bei den für die Flüssig-NMR-Spektroskopie üblichen Werten belassen. Als Referenz wurde eine mit deuteriertem Benzol (C₆D₆) gefüllte Kapillare abgeschmolzen und dem NMR-Probenröhrchen beigelegt.

Für die Messungen von MAS-NMR-Spektren in dieser Arbeit wurde das NMR-Spektrometer der Arbeitsgruppe Mechanochemie und Magnetresonanz der Humboldt-Universität zu Berlin

(PD Dr. Gudrun Scholz) verwendet. Es handelt sich dabei um ein Bruker Avance 400 mit einer magnetischen Flussdichte von 9.4 T. Sole wurden statisch (Rotationsfrequenz = 0 Hz), Xerogle zumeist bei einer Rotationsfrequenz von 10 kHz im 4,0-mm-ZrO₂-Rotor vermessen. Die chemische Verschiebung der Fluorkerne wurde gegen Trichlorfluormethan, die von Protonen und Kohlenstoffkernen gegen Tetramethylsilan angegeben.

5.7.5 Elektronenspinresonanz

Die Spektren zur Elektronenspinresonanz konnten in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. em. Reinhard Stößer an einem ERS 300 ZBG/Magnetech Berlin-Adlershof mit einem X-Band bei 9,25 GHz gemessen werden.

5.7.6 Dynamische Lichtstreuung

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen erfolgten an einem Zetasizer nano ZS von Malvern Instruments unter Verwendung von PMMA-Küvetten im Durchstrahlprinzip. Messungen der Viskosität erfolgten aufgrund der nicht auswertbaren Kurven nicht.

5.7.7 IR-Spektroskopie

Die Messungen wurden an einem Digilab Varian FTS 3000 Excalibur Series in abgeschwächter Totalreflexion mit dem Aufbau MKII Golden Gate von Specac und einem KRS-5 Kristall durchgeführt.

5.7.8 Thermische Analyse

Für die TG- und DTA-Messungen wurde ein STA 409 C/CD der Netzsch Gerätebau GmbH verwendet, welches mit einem Quadrupolmassenspektrometer Balzers QMG 422 ausgestattet ist. Die Probe wurde in einem Platintiegel vorgelegt, der gegen ein Pt/PtRh10 Thermoelement gemessen wurde.

5.7.9 Nanoindentation

Für die Messungen in dieser Arbeit wurde ein Agilent Nano Indenter G200 System der Firma Keysight Technologies verwendet. Die eingesetzte Nanoindenterspitze trägt die Bezeichnung TB23183 ISO.

5.7.10 Zugversuche

Die verwendete Maschine trägt die Bezeichnung Instron 3369. Die Messungen erfolgten gemäß der DIN-Norm DIN EN ISO 527-3.

5.7.11 Bestimmung der Restladekapazität von Akkumulatoren

Die Bestimmung der Lade-/Entladekapazitäten der Akkumulatoren erfolgte an einem LAND Battery Cycler. Der Potentialbereich lag zwischen 3,0 V und 4,6 V und die Messungen wurden im Vergleich zu einer Li/Li⁺-Elektrode durchgeführt. Als Elektrolyt fungierte eine Lösung von LiPF₆ der Konzentration 1 mol · l⁻¹ in einer Mischung von Ethylencarbonat, Kohlensäurediethylester und Kohlensäuredimethylester im Verhältnis 1:1:1 als Lösungsmittel. Die Ladung und Entladung wurde für 1C mit einer Stromdichte von 25 mA/g, für 2C von 50 mA/g, für 4C von 100 mA/g und für 8C von 200 mA/g durchgeführt.

6. Anhang

Abkürzungsverzeichnis

(hervorgehobene Buchstaben weisen auf Abkürzungsbuchstaben hin)

AQ	Aufnahmezeit (<i>engl. aquisition time</i>)
äq	Ä quivalent
ATR	a bgeschwächte T otal r eflexion (<i>engl. attenuated total reflection</i>)
BAM	B undesanstalt für M aterialprüfung und –forschung
Bz	B enzoyl-Gruppe
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (<i>engl. chemical vapor deposition</i>)
CP	Kreuzpolarisation (<i>engl. cross polarization</i>)
DLS	D ynamische L ichtstreuung
DMA	D ynamisch- m echanische A nalys
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (<i>engl. Differential scanning calorimetry</i>)
DTA	D ifferentielle t hermische A nalys
DTG	D ifferenz t hermogravimetrie
EDX	Energie-dispersive Röntgenspektroskopie (<i>engl. energy dispersive x-ray spectroscopy</i>)
ESR	E lektronens p in r esonanzspektroskopie
EtOAc	Essigsäureethylester
FEP	perfluoriertes E thylen- P ropylen Copolymer
FID	Relaxation der Magnetisierung (<i>engl. free induction decay</i>)
Gew.%	G ewichtsprozent (Anteil an der Gesamtmasse)
HF	Fluorwasserstoff (<i>engl. hydrogen fluoride</i>)
IR	I nfrarotes L icht
LM	L ösungsmittel
LMNCO	L ithium- M angan- N ickel- C obalt- O xid [Li(Mn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3})O ₂]
MAS-NMR	Festkörper-NMR (<i>engl. Magic angle spinning – nuclear magnetic resonance spectroscopy</i>)
MMA	M ethyl m ethacrylat
MeOH	Methanol
MS	M assenspektrometrie
NMP	N - M ethyl-2- p yrrolidon
NMR	Kernspinmagnetresonanz (<i>engl. Nuclear magnetic resonance</i>)
NS	Messwiederholungen (<i>engl. Number of scans</i>)
OTFA	Trifluoracetat-Rest
PC	P olycarbonat
PE	P olyethylen
PFBA	Perfluorbuttersäure (<i>engl. Perfluoro butyric acid</i>)
PMMA	P olymethyl m ethacrylat
PP	P olypropylen
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung (<i>engl. physical vapor deposition</i>)

PVF	P olyvinyliden f luorid
REM	R asterelektronen m ikroskopie, auch für Rasterelektronenmikroskop verwendet
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung (<i>engl.</i> s mall a ngle x -ray s cattering)
TA	T hermische Analyse
TEM	T ransmissionselektronen m ikroskopie, auch für Transmissionselektronenmikroskop verwendet
TFA	Trifluoressigsäure (<i>engl.</i> t rifluoro a cetic a cid)
TG	T hermogravimetrie
THF	T etra h ydrofuran
THV	T etrafluorethylen- H exafluorpropylen- V inylidenfluorid Copolymer
TPO	2,4,6- T rimethylbenzoyl-diphenyl- p hosphino x id
UV/VIS	Ultraviolette/sichtbares Licht (<i>engl.</i> u ltra v iolet/ v isible light)
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie (<i>engl.</i> x -ray powder d iffraction)

Chemikalienverzeichnis

Verbindungsname	Summenformel	Hersteller	Reinheit
Magnesium	Mg	ChemPur	99,5%
Zirkonium(IV)- <i>n</i> -propoxid	Zr(C ₃ H ₇ O) ₄	ChemPur	-
Titan(IV)- <i>iso</i> -propoxid	Ti(C ₃ H ₇ O) ₄	Sigma-Aldrich	≥ 97,0%
Titan(IV)- <i>n</i> -butoxid	Ti(C ₄ H ₉ O) ₄	Sigma-Aldrich	97%
Methanol	CH ₄ O	Sigma-Aldrich	≥ 99,6%
Trifluoressigsäure	C ₂ F ₃ HO ₂	Roth	≥ 99,9%
Perfluorbuttersäure	C ₄ F ₇ HO ₂	ABCR	99%
Perfluorooctansäure	C ₈ F ₁₅ HO ₂	Sigma-Aldrich	96%
Benzoessäure	C ₇ H ₆ O ₂	Sigma-Aldrich	≥ 99,5%
Itaconsäure	C ₅ H ₆ O ₄	Sigma-Aldrich	≥ 99%
Terephthalsäure	C ₈ H ₆ O ₄	Sigma-Aldrich	98%
Yttrium(III)oxid	Y ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	99,99%
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	Sigma-Aldrich	≥ 99,7%

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Hr. Prof. Dr. Erhard Kemnitz für die Möglichkeit zur Bearbeitung dieses höchst interessanten Themas bedanken. Vielen Dank für die immer wieder möglich gemachte Finanzierung und die vielen Freiheiten bei der Entwicklung neuer Ideen und deren Verwirklichung sowie die lange Zeit der Geduld bis zu den ersten Ergebnissen.

Als nächstes möchte ich dem ganzen Arbeitskreis Kemnitz für die freundliche und hilfsbereite gemeinschaftliche Arbeit danken. Vielen Dank für die hilfreichen Gespräche, die aufbauenden Worte, wenn mal etwas nicht so funktionierte, wie es sollte, das riesige Wissen, welches einem in den verschiedensten Gelegenheiten zur Verfügung gestellt wurde. Besonderer Dank geht an Fr. PD Dr. Gudrun Scholz und Fr. Dr. Kerstin Scheurell für die manchmal nicht ganz einfachen Festkörper-NMR-Messungen meiner zum Teil sehr anspruchsvollen Proben; an Hr. Dr. Matthias Karg, auch für die Korrektur der Arbeit, und Hr. Dr. Johannes Noack für hilfreiche Einblicke in die Magnesiumfluorid-Chemie; an Hr. Dr. Michael Feist für die TA-Messungen; an Fr. Sigrid Bäßler für die Anfertigung der vielen IR-Messungen sowie der noch viel größeren Anzahl an Fluorid-Bestimmungen; an Fr. Dr. Katharina Teinz für viele hilfreiche Impulse und motivierende Gespräche; nicht zuletzt aber auch allen anderen Mitgliedern des Arbeitskreises für die tolle Arbeitsatmosphäre. Schlussendlich sind in diesem Zusammenhang auch noch meine ehemaligen Praktikanten Hr. Dipl.-Chem. Lukas Ahrem, Hr. Dipl.-Chem. Sebastian Maaß, Hr. B.sc. Maxim Rautenberg und Hr. M.sc. Tobias Hoffmann zu nennen, die mir vor allem in der nicht ganz einfachen Chemie der Titan- und Zirkoniumverbindungen mit ihrer Arbeitskraft sehr geholfen haben

Daneben möchte ich mich noch bei der Fraunhofer Einrichtung für Polymermaterialien und Composite (PYCO) in Teltow bedanken, insbesondere bei Fr. Prof. Dr. Monika Bauer für die Bereitstellung der großtechnischen Anlagen im Technikum I in Wildau sowie für die Möglichkeit unter Betreuung durch Hr. Dipl.-Ing. (FH) Jan Ahlers und Hr. Tiberiu-Mihai Tatai die Kompositmaterialien am Extruder herzustellen und mittels Presse oder Spritzgussmaschine in auswertbare Formen zu bringen. Dabei möchte ich noch einmal ganz besonders Hr. Ahlers für seine zahlreichen Informationen zu allgemeinen Fragen in Bezug auf die Polymerwerkstoffe danken. Außerdem gilt ihm mein Dank für die aufwendigen analytischen Verfahren, die ebenfalls nur in Teltow durchführbar waren.

Außerdem möchte ich den Firmen Dyneon® 3M Company, Bayer® MaterialScience und Evonik® für die freundliche Bereitstellung der Polymermuster danken, ohne die keine Ergebnisse im Bereich der Kompositmaterialien dieser Arbeit möglich gewesen wären. Auch gilt mein Dank Hr. Dr. Rainer Bertram vom Institut für Kristallzüchtung (IKZ) für die Bestimmung des Zirkoniumgehalts der Zirkonium-*n*-propoxid-Lösungen.

Nicht zuletzt gilt mein Dank aber auch all meinen Freunden, meiner großen Familie. Für die Geduld und die Unterstützung bin ich euch allen sehr dankbar. Am meisten danke ich dabei natürlich Darius und Annika für alles.

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der von mir gemäß § 7 Abs. 3 der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, veröffentlicht im Amtlichen Mitteilungsblatt der Humboldt-Universität zu Berlin Nr. 17/2012 am 28.06.2012 angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, den 25. April 2016

Clemens Flügel

Publikationen

- J. Noack, C. Fritz, C. Flügel, F. Hemmann, H.-J. Gläsel, O. Kahle, C. Dreyer, M. Bauer, E. Kemnitz, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 5706-5710.
- C. Flügel, E. Kemnitz, *Materials Science and Engineering*, **23. – 25. September 2014**, Darmstadt (Deutschland); Postersession.
- C. Flügel, E. Kemnitz, *Adlershofer Forschungsforum*, **11. November 2014**, Berlin (Deutschland); Postersession.
- E. Kemnitz, L. Schmidt, J. Noack, C. Fritz, C. Flügel, *Invited Keynote Lecture 22nd Winter Fluorine Conference*, **January 11-16, 2015**, St. Petersburg Florida (USA).
- C. Flügel, E. Kemnitz, *Metal fluoride-based transparent fluorocomposites with high transparency and exceptional mechanical stability*, eingereicht: 23. Februar 2016 bei RSC Advances.
- Vorlesung: *Grundlagen der Chemie für Studierende des Holzingenieurwesens* an der Hochschule für nachhaltige Entwicklung Eberswalde (HNEE) im WS 2015/2016.

Berlin, den 25. April 2016

Clemens Flügel

Literaturverzeichnis

1. Fitzer, E.; Fiedler, A. K.; Jürgen, D., Zur Herstellung von Kohlenstoff-Fasern mit hohem Elastizitätsmodul und hoher Festigkeit. *Chemie Ingenieur Technik* **1971**, 43 (16), 923-931.
2. Lomakin, S. M.; Zaikov, G. E., *Modern Polymer Flame Retardancy - New Concepts in Polymer Science*. Brill Academics Publishers: Zeist/NL, 2003.
3. Paul, D. R.; Robeson, L. M., Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer* **2008**, 49 (15), 3187-3204.
4. Bian, Z.; Tachikawa, T.; Zhang, P.; Fujitsuka, M.; Majima, T., A nanocomposite superstructure of metal oxides with effective charge transfer interfaces. *Nat Commun* **2014**, 5.
5. Martinessen, W.; Warlimont, H., *Springer Handbook of Condensed Mater and Materials Data*. Springer: Berlin, 2005.
6. Noack, J.; Scheurell, K.; Kemnitz, E.; Garcia-Juan, P.; Rau, H.; Lacroix, M.; Eicher, J.; Lintner, B.; Sontheimer, T.; Hofmann, T.; Hegmann, J.; Jahn, R.; Lobmann, P., MgF₂ antireflective coatings by sol-gel processing: film preparation and thermal densification. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22 (35), 18535-18541.
7. Noack, J.; Fritz, C.; Flügel, C.; Hemmann, F.; Glasel, H.-J.; Kahle, O.; Dreyer, C.; Bauer, M.; Kemnitz, E., Metal fluoride-based transparent nanocomposites with low refractive indices. *Dalton Transactions* **2013**, 42 (16), 5706-5710.
8. Yun, S. H.; Park, K.-S.; Park, Y. J., The electrochemical property of ZrFx-coated Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ cathode material. *Journal of Power Sources* **2010**, 195 (18), 6108-6115.
9. Korani, M.; Ghazizadeh, E.; Korani, S.; Hami, Z.; Mohammadi-Bardbori, A., Effects of silver nanoparticles on human health. *European Journal of Nanomedicine* **2015**, 7 (1), 51-62.
10. Borm, P. J.; Robbins, D.; Haubold, S.; Kuhlbusch, T.; Fissan, H.; Donaldson, K.; Schins, R.; Stone, V.; Kreyling, W.; Lademann, J.; Krutmann, J.; Warheit, D.; Oberdorster, E., The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC. *Particle and Fibre Toxicology* **2006**, 3 (1), 1-35.
11. Gwinn, M. R.; Vallyathan, V., Nanoparticles: Health Effects—Pros and Cons. *Environmental Health Perspectives* **2006**, 114 (12), 1818-1825.
12. Feynman, R. P., There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science* **1960**, 23 (5), 22-36.
13. Binnig, G.; Rohrer, H., Geburt und Kindheit der Rastertunnelmikroskopie (Nobel-Vortrag). *Angewandte Chemie* **1987**, 99 (7), 622-631.

14. Allendorf, M., From bunsen to VLSI: 150 years of growth in chemical vapor deposition technology. *The Electrochemical Society interface* **1998**, 7 (1), 36-39.
15. Nakaso, K.; Han, B.; Ahn, K. H.; Choi, M.; Okuyama, K., Synthesis of non-agglomerated nanoparticles by an electrospray assisted chemical vapor deposition (ES-CVD) method. *Journal of Aerosol Science* **2003**, 34 (7), 869-881.
16. Kruis, F. E.; Fissan, H.; Peled, A., Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications—a review. *Journal of Aerosol Science* **1998**, 29 (5–6), 511-535.
17. Swihart, M. T., Vapor-phase synthesis of nanoparticles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2003**, 8 (1), 127-133.
18. Keiichi, M.; Yoshinori, T.; Hisayuki, S.; Weihua, J.; Kiyoshi, Y.; Koichi, N., Particle Size Controllability of Ambient Gas Species for Copper Nanoparticles Prepared by Pulsed Wire Discharge. *Japanese Journal of Applied Physics* **2008**, 47 (5R), 3726.
19. Geohegan, D. B.; Puretzky, A. A.; Duscher, G.; Pennycook, S. J., Time-resolved imaging of gas phase nanoparticle synthesis by laser ablation. *Journal Name: Applied Physics Letters; Journal Volume: 72; Journal Issue: 23; Other Information: PBD: Jun 1998* **1998**, Medium: X; Size: pp. 2987-2989.
20. Mafuné, F.; Kohno, J.-y.; Takeda, Y.; Kondow, T.; Sawabe, H., Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104 (39), 9111-9117.
21. Kabashin, A. V.; Meunier, M., Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water. *Journal of Applied Physics* **2003**, 94 (12), 7941-7943.
22. Suryanarayana, C., Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* **2001**, 46 (1–2), 1-184.
23. Scholz, G.; Stösser, R.; Klein, J.; Silly, G.; Buzaré, J. Y.; Laligant, Y.; Ziemer, B., Local structural orders in nanostructured Al₂O₃ prepared by high-energy ball milling. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002**, 14 (8), 2101.
24. Scholz, G.; Korup, O., High-energy ball milling—a possible synthesis route for cryolite and chiolite. *Solid State Sciences* **2006**, 8 (6), 678-684.
25. Zhu, Y.; Mei, T.; Wang, Y.; Qian, Y., Formation and morphology control of nanoparticles via solution routes in an autoclave. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21 (31), 11457-11463.
26. Georgescu, V.; Vollborn, M., *Nanobiotechnologie als Wirtschaftskraft*. Campus Verlag: Frankfurt/ M., 2002.
27. Schmidt, H. K., Anorganische Synthesemethoden - Das Sol-Gel-Verfahren. *Chemie in unserer Zeit* **2001**, 35 (3).

28. Schubert, U.; Hüsing, N., *Synthesis of Inorganic Materials*. Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
29. Kemnitz, E.; Groß, U.; Rüdiger, S.; Shekar, C. S., Amorphe Metallfluoride mit außergewöhnlich großer spezifischer Oberfläche. *Angewandte Chemie* **2003**, 115 (35), 4383-4386.
30. Kemnitz, E.; Groß, U.; Rüdiger, S.; Shekar, C. S., Amorphous Metal Fluorides with Extraordinary High Surface Areas. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, 42 (35), 4251-4254.
31. Wuttke, S.; Lehmann, A.; Scholz, G.; Feist, M.; Dimitrov, A.; Troyanov, S. I.; Kemnitz, E., Investigation of the fluorolysis of magnesium methoxide. *Dalton Transactions* **2009**, (24), 4729-4734.
32. Tieke, B., *Makromolekulare Chemie - Eine Einführung*. Wiley-VCH: 2014; Vol. 3.
33. Okazoe, T., Overview on the history of organofluorine chemistry from the viewpoint of material industry. *Proceedings of the Japan Academy, Series B* **2009**, 85 (8), 276-289.
34. Cavaco, A.; Ramalho, A.; Pais, S.; Duraes, L. In *CNT-Polydimethylsiloxane nanocomposites for prosthesis interface*, 10th International Conference on Composite Science and Technology, Lisboa, Portugal, Araujo, A. L.; Correia, J. R.; Mota Soares, C. M., Eds. Lisboa, Portugal, 2015.
35. Acton, Q. A., *Maleates - Advances in Research and Application*. ScholarlyEditions: Atlanta (GA), 2013.
36. Chanéac, C.; Tronc, E.; Jolivet, J.-P., Hybrid composite materials containing magnetic iron oxide nanoparticles. *MRS Online Proceedings Library Archive* **2000**, 628, null-null.
37. Wang, J.; Xie, H.; Xin, Z.; Li, Y.; Li, J., Thermal properties of composites containing metal oxide nanoparticles. *Materials Science Forum* **2011**, 694, 146-149.
38. Kickelbick, G., *Hybrid Materials, Synthesis, Characterization and Applications* Wiley-VCH: Weinheim, 2007.
39. Coulson, S. R.; Woodward, I.; Badyal, J. P. S.; Brewer, S. A.; Willis, C., Super-Repellent Composite Fluoropolymer Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104 (37), 8836-8840.
40. von Werne, T.; Patten, T. E., Preparation of Structurally Well-Defined Polymer-Nanoparticle Hybrids with Controlled/Living Radical Polymerizations. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121 (32), 7409-7410.
41. Zou, J.; Baldwin, R. K.; Pettigrew, K. A.; Kauzlarich, S. M., Solution Synthesis of Ultrastable Luminescent Siloxane-Coated Silicon Nanoparticles. *Nano Letters* **2004**, 4 (7), 1181-1186.

42. Bauer, F.; Gläsel, H.-J.; Decker, U.; Ernst, H.; Freyer, A.; Hartmann, E.; Sauerland, V.; Mehnert, R., Trialkoxysilane grafting onto nanoparticles for the preparation of clear coat polyacrylate systems with excellent scratch performance. *Progress in Organic Coatings* **2003**, 47 (2), 147-153.
43. Deng, Y.-H.; Wang, C.-C.; Hu, J.-H.; Yang, W.-L.; Fu, S.-K., Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, 262 (1-3), 87-93.
44. de Ferri, L.; Lottici, P. P.; Lorenzi, A.; Montenero, A.; Salvioli-Mariani, E., Study of silica nanoparticles – polysiloxane hydrophobic treatments for stone-based monument protection. *Journal of Cultural Heritage* **2011**, 12 (4), 356-363.
45. Noack, J., *Über die Sol-Gel Synthese von Magnesiumfluorid und anorganisch-organische Nanokomposite*. mbv, Mensch-und-Buch-Verlag: 2011.
46. Noack, J.; Emmerling, F.; Kirmse, H.; Kemnitz, E., Sols of nanosized magnesium fluoride: formation and stabilisation of nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21 (38), 15015-15021.
47. Noack, J.; Schmidt, L.; Gläsel, H.-J.; Bauer, M.; Kemnitz, E., Inorganic-organic nanocomposites based on sol-gel derived magnesium fluoride. *Nanoscale* **2011**, 3 (11), 4774-4779.
48. Schomaker, V.; Stevenson, D. P., Some Revisions of the Covalent Radii and the Additivity Rule for the Lengths of Partially Ionic Single Covalent Bonds*. *Journal of the American Chemical Society* **1941**, 63 (1), 37-40.
49. Wuttke, S.; Coman, S. M.; Scholz, G.; Kirmse, H.; Vimont, A.; Daturi, M.; Schroeder, S. L. M.; Kemnitz, E., Novel Sol-Gel Synthesis of Acidic $\text{MgF}_2\text{-x(OH)}_x$ Materials. *Chemistry – A European Journal* **2008**, 14 (36), 11488-11499.
50. Choi, J.; Manthiram, A., Role of Chemical and Structural Stabilities on the Electrochemical Properties of Layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, 152 (9), A1714-A1718.
51. Calvert, P.; O'Kelly, J.; Souvignier, C., Solid freeform fabrication of organic-inorganic hybrid materials. *Materials Science and Engineering: C* **1998**, 6 (2-3), 167-174.
52. Scholz, G.; Dörfel, I.; Heidemann, D.; Feist, M.; Stösser, R., Nanocrystalline CaF_2 particles obtained by high-energy ball milling. *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, 179 (4), 1119-1128.
53. Scholz, G.; Kemnitz, E., Mechanochemical synthesis of AlF_3 with NH_4F as fluorinating agent – Does it work? *Solid State Sciences* **2009**, 11 (3), 676-682.
54. Scherrer, P., *Göttinger Nachrichten Math. Phys.* 1918.
55. Allmann, R., *Röntgenpulverdiffraktometrie*. Springer-Verlag: Heidelberg, 2003; Vol. 2.

56. Schwedt, G., *Analytische Chemie; Grundlagen, Methoden und Praxis*. Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
57. Leng, Y., *Materials Characterization - Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. John Wiley & Sons: Singapore, 2008.
58. Schnablegger, H.; Singh, Y., *The SAXS Guide*. Anton Paar GmbH: Austria, 2011; Vol. 2.
59. Andrew, E. R.; Bradbury, A.; Eades, R. G., Nuclear Magnetic Resonance Spectra from a Crystal rotated at High Speed. *Nature* **1958**, 182 (4650), 1659-1659.
60. Hennel, J.; Klinowski, J., Magic-Angle Spinning: a Historical Perspective. In *New Techniques in Solid-State NMR*, Klinowski, J., Ed. Springer Berlin Heidelberg: 2005; Vol. 246, pp 1-14.
61. Scheffler, K.; Stegmann, H. B., *Elektronenspinresonanz - Grundlagen und Anwendung in der organischen Chemie*. Springer-Verlag Berlin: Heidelberg, 1970.
62. Goldberg, W. I., Dynamic light scattering. *American Journal of Physics* **1999**, 67 (12), 1152-1160.
63. Larkin, P., *Infrared and Raman Spectroscopy - Principles and spectral interpretation*. Elsevier: Waltham, 2011.
64. Fischer-Cripps, A. C., *Nanoindentation*. Springer-Verlag: New York, 2004.
65. ISO, D. E., Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften. In *Teil 3: Prüfbedingungen für Folien und Tafeln*, Beuth Verlag: 2003; Vol. 527-3.
66. Krishna Murthy, J.; Groß, U.; Rüdiger, S.; Kemnitz, E.; Winfield, J. M., Sol-gel-fluorination synthesis of amorphous magnesium fluoride. *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, 179 (3), 739-746.
67. Flügel, C. Diplomarbeit: Anorganisch-organische Hybridmaterialien auf Basis von Magnesiumfluorid. Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin, 2012.
68. Rehberg, C. E.; Fisher, C. H., Preparation and Properties of the n-Alkyl Acrylates. *Journal of the American Chemical Society* **1944**, 66 (7), 1203-1207.
69. Ishikawa, T.; Lu, B. C. Y., Vapor-liquid equilibria of the methanol-methyl methacrylate system at 313.15, 323.15 and 333.15 K. *Fluid Phase Equilibria* **1979**, 3 (1), 23-34.
70. König, R.; Scholz, G.; Kemnitz, E., Local Structural Changes in Aluminum Isopropoxide Fluoride Xerogels and Solids as a Consequence of the Progressive Fluorination Degree. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113 (16), 6426-6438.
71. Serre, C.; Corbière, T.; Lorentz, C.; Taulelle, F.; Férey, G., Hydrothermal Synthesis of Nanoporous Metalofluorophosphates. 1. Precursor Solutions of Titanium Fluoride and

Fluorophosphate in Water, a ^{19}F and ^{31}P NMR Study. *Chemistry of Materials* **2002**, *14* (12), 4939-4947.

72. Karg, M.; Scholz, G.; König, R.; Kemnitz, E., Mechanistic insight into formation and changes of nanoparticles in MgF_2 sols evidenced by liquid and solid state NMR. *Dalton Transactions* **2012**, *41* (8), 2360-2366.

73. Christel, P.; Meunier, A.; Heller, M.; Torre, J. P.; Peille, C. N., Mechanical properties and short-term in vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. *Journal of Biomedical Materials Research* **1989**, *23* (1), 45-61.

74. Sundh, A.; Molin, M.; Sjögren, G., Fracture resistance of yttrium oxide partially-stabilized zirconia all-ceramic bridges after veneering and mechanical fatigue testing. *Dental Materials* **2005**, *21* (5), 476-482.

75. Tong, J.; Clark, D.; Hoban, M.; O'Hayre, R., Cost-effective solid-state reactive sintering method for high conductivity proton conducting yttrium-doped barium zirconium ceramics. *Solid State Ionics* **2010**, *181* (11-12), 496-503.

76. Legein, C.; Fayon, F.; Martineau, C.; Body, M.; Buzaré, J. Y.; Massiot, D.; Durand, E.; Tressaud, A.; Demourgues, A.; Péron, O.; Boulard, B., ^{19}F High Magnetic Field NMR Study of $\beta\text{-ZrF}_4$ and CeF_4 : From Spectra Reconstruction to Correlation between Fluorine Sites and ^{19}F Isotropic Chemical Shifts. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45* (26), 10636-10641.

77. Scholz, G.; Kemnitz, E.; Dreger, M.; Bertram, R., Nanoscopic Yttrium Oxide Fluorides: Non-Aqueous Fluorolytic Sol-Gel Synthesis and Structural Insights by ^{19}F and ^{89}Y MAS NMR. *Dalton Transactions* **2015**.

78. Liu, H.; Feng, L.; Zhang, X.; Xue, Q., ESR Characterization of zirconium dioxide nanopowder. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 332-334.

79. Scholz, G.; Stosiek, C.; Noack, J.; Kemnitz, E., Local fluorine environments in nanoscopic magnesium hydr(oxide) fluorides studied by ^{19}F MAS NMR. *Journal of Fluorine Chemistry* **2011**, *132* (12), 1079-1085.